

---

**I. Geognostische und physikalische Beobachtungen über die Vulkane des Hochlandes von Quito; von Alexander von Humboldt.**

(Vorgelesen in der Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Berlin am 9. Febr. 1837.)

---

**Erste Abhandlung.**

**W**enn Vulkanismus im weitesten Sinne des Worts alle Erscheinungen bezeichnet, die von der Reaction des Inneren flüssig gebliebenen Theils eines Planeten gegen seine oxydirte und durch Wärmestrahlung erhärtete Oberfläche abhängen, so können wohl nur wenige Gegenden der Erde das Schauspiel von dem mannichfaltigsten Zusammenwirken vulkanischer Kräfte in einem gleichgroßen Maassstabe darbieten, als das Hochland von Quito. Was bei einem achtmonatlichen Aufenthalte in dieser Gegend ich von Messungen und mir wahrscheinlichen Resultaten gesammelt, ist in mehreren Theilen meines Amerikanischen Reisewerks zerstreut, vorzüglich in dem geognostischen und barometrischen Nivellement der Andeskette, in dem Buche über Schichtung und Lagerung der Gebirgsarten, und in einer Abhandlung: *Esquisse d'un Tableau géologique de l'Amérique méridionale au nord de la Rivière des Amazones*. Die einzelnen topographischen Beschreibungen der Vulkane, gleichsam Monographien derselben, sind noch ungedruckt geblieben. Geognostische Beschreibungen einzelner Erdräume beruhen aber auf zwei ganz verschiedenen Fundamenten, von welchen die einen abhängig von der Zeit, von dem jedesmaligen Zustande unseres fortschreitenden physikalischen und mineralogischen Wissens, die anderen durch Beziehung auf bloß räumliche Verhältnisse (auf Gröfse,

Stellung oder Lage) unveränderlich, und, wenn etwa Natur-Revolutionen die Configuration der Erdoberfläche umgestalten, um so wichtiger sind, als sie die Möglichkeit einer numerischen Vergleichung in dem Resultate der Umgestaltung gewähren. Wo strenge Unterscheidung der Formationen nach *zoologischen* Charakteren, das ist nach dem epochenweise Zusammenleben vorweltlicher Organismen, oder nach *oryktognostischen* Charakteren, das ist nach der Natur der krystallinischen Gewebe einer Gebirgsart, erheischt werden, da verliert die *aufgezeichnete* Beobachtung, wenn sie der Zeit und den Ansichten entrückt wird, unter deren Einfluß sie angestellt wurde, von ihrer Bestimmtheit und ihrem wissenschaftlichen Werthe. Wer ein reines und inniges Interesse für seine Wissenschaft hegt, klagt nicht, wenn er je sich entschließen muß, einen Blick auf seine früheren Arbeiten zu werfen, über diese Wirkung der fortschreitenden Zeit, über ein *Veraltern* des Stoffes. Es gewährt ihm, neben dem regen Wunsche, das Halbgeschene noch einmal, und mit neuem Wissen bereichert, wiederzusehen, das frohe aufrichtende Gefühl der zunehmenden Erweiterung der Wissenschaft. Ein anderer Theil des Gesammelten, der topographische, räumlich beschreibende, ist unabhängig von der Epoche des Einsammelns. Er beruht nicht auf wechselnden Ansichten, sondern auf den alten Grundvesten mathematischen Wissens. Mit größerer Vervollkommenung der Instrumente erlangt allerdings auch die Weltstellung (astronomische Position), die trigonometrische oder barometrische Höhenbestimmung (Hypsometrie) eine größere Schärfe, aber die Bedürfnisse des geognostischen und orographischen Wissens sind leichter zu befriedigen, als die Bedürfnisse der Astronomie, wenn diese den Stand oder Lauf der Himmelskörper bestimmen, die Gestalt und Dichtigkeit unseres Planeten ergründen, gleichsam »die Erde messen und wiegen« soll. Seit dem Ende des letzten Jahrhunderts sind die astronomischen und gaeodetischen

Instrumente, deren Auswahl dem Reisenden zu Gebote steht, vollkommen genug, um besonders durch geschickte Benutzung feiner und dabei sicherer Winkelbestimmungen numerische Resultate zu erlangen, deren Genauigkeit innerhalb der Gränzen liegt, welche dem Zwecke der Untersuchung geeignet sind. Dieser orographische, messende Theil der Beobachtungen gewährt dazu den Vortheil, dafs, wenn das Detail der Messungen (wie immer geschehen sollte) publicirt oder wenigstens aufbewahrt wird, es noch nach Jahren das Maafs des Vertrauens bestimmt, welches der Arbeit zukommt, ja zu neueren und besseren Combinationen führen kann.

Indem ich freimüthig auf den Unterschied aufmerksam mache zwischen dem schnell veralternden und dem von der Zeit unabhängigen Theile geognostischer Beobachtungen, habe ich den relativen Unwerth der Arbeit bezeichnet, die ich Ihnen heute vorlege. Jeder Reisende, der von Europa auch nur drei oder vier Jahre in Lagen entfernt bleibt, in denen er des wissenschaftlichen Verkehrs mit der Heimath entbehrte, fühlt schon am Tage seiner Rückkunft, wie sich mit der raschen Erweiterung der Ansichten über die Bildungsverhältnisse der Gebirgsmassen, auch die jene Ansichten bezeichnende Sprache verändert hat. Diese Entfremdung nun veranlafst oft einen unseligen Trieb des Anpassens und Deutens; und da zu jeder Epoche nur das allgemein gefällt, was dem herrschenden Glauben entspricht, so unterliegt nach und nach das einfach Wahrgenommene den Verstandes-Operationen theorisirender Deutung. Eine solche Gefahr, der es schwer ist, sich ganz zu entziehen, da ein rühmliches Bestreben den Menschen antreibt den rohen empirischen Stoff durch Ideen zu beherrschen, wird um so gröfser und drohender, als die Zahl der Jahre anwächst, die uns von dem Moment der wirklichen Beobachtung trennt. Wenn ich nun, unter den bezeichneten Verhältnissen, nicht anstehe zum Gegenstand meiner Abhandlungen Frag-

mente aus meinen noch ungedruckten südamerikanischen Tagebüchern zu wählen, so gründet sich dieser Muth auf dem festen Vorsatz, das Beobachtete grofsentheils mit denselben Worten wiederzugeben, in denen es an Ort und Stelle niedergeschrieben wurde, auch das Beobachtete von den späteren Deutungen zu trennen: es gründet sich dieser Muth auf der Berichtigung der Nomenclatur der Gebirgsarten, welche die ortonostische Untersuchung der freilich nur sehr kleinen mitgebrachten Sammlungen gestattet: er gründet sich endlich (und dies ist das eigentliche Motiv der Bekanntmachung) auf der Ansicht, dafs der gröfste Theil meiner geognostischen Arbeiten am Abhange der Vulkane von Quito vorzugsweise Raumverhältnisse, Gestaltbeschreibungen der Oberfläche und die nicht veralternde physikalische Orographie eines wundervollen und seitdem nirgend beschriebenen Landstrichs berührt.

In der langen, mauerartig hingestreckten, bald einfachen, bald zwei- und dreifach gereihten, und dann durch schmale Querjöcher gegliederten Andeskette verkündigt sich regelmäfsig und fast periodisch die Nähe thätiger Vulkane, durch das plötzliche Auftreten gewisser Gebirgsarten, welche die vormals sogenannten uranfänglichen, wie die schiefrigen und sandsteinartigen Uebergangs- und Flötzformationen trennen. Ein so leicht zu beobachten- des Phänomen mufste früh die Ueberzeugung anregen, dafs jene sporadischen Gebirgsarten der eigentliche Sitz vulkanischer Erscheinungen wären, und dafs sie die vulkanischen Ausbrüche bedingen. Was damals (um unter einem eingeschränkteren Gesichtspunkte hier blofs an die mineralogische Zusammensetzung zu erinnern), in Süd-Amerika als eine eigene Art quarzloser Grünstein- und Syenit-Porphyre beschrieben ward, nahm später in Europa die Benennung *Trachyt* an, ein Name, durch welchen Haüy's *Distribution minéralogique des Roches* den älteren mehr charakteristischen Namen *Domit* verdrängte. Die neueste Zeit hat gelehrt, dafs jene durch-

brechenden Massen (bald als craterlose Glocken emporgehoben, bald durch die vulkanischen Mächte dergestalt geöffnet, daß eine permanente Verbindung zwischen dem Innern der Erde und dem Luftkreise gebildet wird) unter verschiedenen Zonen nicht immer dieselbe Zusammensetzung darbieten. Es sind bald eigentliche Trachyte, welche der Feldspath charakterisirt, wie am Pic von Teneriffa und am Siebengebirge, wo sich etwas Albit dem Feldspath beigesellte, Feldspath-Trachyte, die als thätige Vulkane häufig Obsidian und Bimstein erzeugen; bald sind es Melaphyre, doleritartige Gemenge von Labrador und Augit, der Basaltformation näher stehend, wie am Aetna, Stromboli und Chimborazo; bald ist Albit mit Hornblende vorherrschend, wie in den neuerlich sogenannten *Andesiten* der Vulkane von Chili, in den prächtigen als Diorit-Porphyr beschriebenen Säulen von Pisoje bei Popayan, am Fufse des Vulkans von Purace, oder im mexicanischen Vulkan von Toluca; bald sind es endlich *Leucitophyre*, Gemenge von Leucit und Augit, wie in der Somma, der alten Wand des Erhebungs-Craters des Vesuvs. Ueber diese wichtige Unterscheidung der Gebirgsmassen, durch welche vulkanische Ausbrüche sich einen Weg gebahnt haben, ist durch Gustav Rose's vortreffliche chemische und krystallographische Zergliederung der Feldspath-Gruppe ein neues, einem Theile der Geognosie wohlthätiges Licht verbreitet worden. Wenn ich in diesen Worten gleichsam nur ein gewichtvolleres Urtheil, an demselben Orte ausgesprochen, das Urtheil meines vieljährigen Freundes, Leopold von Buch, wiederhole, so geschieht es zugleich, um an ein neues Epochen machendes und durch viele Zusätze bereichertes Werk dieses großen Geognosten zu erinnern, welches alles, was er über die Natur der vulkanischen Erscheinungen ergründet hat, in lichtvoller Darstellung umfaßt. Die französische Ausgabe der *Physikalischen Beschreibung der Canarischen Inseln*, welche so eben erschienen ist, ent-

hält unter der Abtheilung: *Central- und Reihen-Vulkane*, die lebendigste und vollständigste Schilderung der Feuer- ausbrüche des ganzen Erdkreises, so weit derselbe bisher einer wissenschaftlichen Bestrebung zugänglich gewesen ist.

Die Vulkane des Hochlandes von Quito, mit denen ich mich in dieser Abhandlung beschäftige, gehören, wegen der trefflichen geographischen Arbeiten von La Condamine, Bouguer und Pedro Maldonado, zu den Reihen - Vulkanen, deren Gruppierung in zwei, durch ein schmales Längenthal getrennten Cordilleren am frühesten richtig erkannt worden ist. Es finden daher, mittelst der Vergleichung mit analogen Thatsachen, meine eigenen Beobachtungen in der vorerwähnten Aufzählung der gesammten Erscheinungen das was Verallgemeinerung der Ideen immer gewährt, erhöhtes Interesse, Berichtigung der Ansichten, und eine Klarheit, die wie aus fernen Lichtpunkten zurückstrahlt.

Ehe ich zu der Beschreibung des Vulkans von Pichincha übergehe, muß ich, zu besserer Orientirung und genauerer Erläuterung der Lage der Hochebene, auf einige Resultate von Messungen aufmerksam machen, die, einzeln genommen und auf das Niveau der nahen Südsee bezogen, freilich keine geognostische Wichtigkeit haben würden, aber bei Betrachtung des stufenweisen Zunehmens der Bodenhöhe in an einander gereihten Längenthälern mannichfaltiges Interesse gewähren. Neue Bestimmungen waren hier um so nothwendiger, als die barometrischen der französischen Astronomen zur Zeit der berühmten Gradmessung, den dreifachen Fehler einer Vernachlässigung der Temperatur-Correction, einer irrigen Annahme des mittleren Luftdruckes an der Meeresfläche und einer Nicht-Berücksichtigung des Einflusses der stündlichen Variationen der Barometer-Höhe darboten. Durch zufällige Compensationen nahen sich allerdings bisweilen La Condamine's Resultate, den immer sehr befriedigend übereinstimmenden von Boussingault und

mir; an den meisten anderen Punkten sind aber die Unterschiede beträchtlich, bald positiv, bald negativ, und immer von sehr ungleichem Werthe, so daß die älteren relativen Bestimmungen, überall, wo von der ungleich gehobenen Bergebenen über dem großen vulkanischen Heerde von Quito die Rede ist, nur wenig Vertrauen verdienen. Diese Mängel wirken natürlich auch auf die absoluten Resultate trigonometrisch gemessener Höhen, da bekanntlich bei diesen Operationen die Standlinien (Basen), an deren Endpunkte sich die Höhen-Winkel der Berge anlegen, nicht in der Küsten-Ebene lagen, und daher jede solcher Bergmessungen in der Andeskette nothwendig aus einer trigonometrischen und barometrischen zusammengesetzt ist.

Wenn man einen Blick wirft auf den Entwurf einer hypsometrischen Karte, in der ich, nach sorgfältigen Discussionen neuesten astronomischen Ortsbestimmungen, zuerst versucht habe das Streichen, die Mächtigkeit und die mannichfaltige Gliederung der vorher auf allen Karten von Süd-Amerika so verunstalteten Andeskette darzustellen, und alle wichtigen Höhenverhältnisse einzutragen, die bis dahin (bis 1831, also nach Pentland's Entdeckungen in Bolivia) bekannt geworden waren, so sieht man, daß die seit der französischen Gradmessung so berufene Bifurcation der Cordillere nur von  $3^{\circ} \frac{1}{4}$  südlicher bis  $2^{\circ} 20'$  nördlicher Breite stattfindet zwischen dem Bergknoten von Loxa, der durch die herrlichen China-Wälder seines östlichen Abhanges berühmt ist, und dem Bergknoten der Quellen des großen Magdalena-Stromes. Nördlich und südlich von dieser Parallele der äußersten Bergknoten von Peru und Neu-Granada (Cundinamarca) sind die Andes in drei minder gleichlaufende Zweige getheilt. Die Breite der Bergketten wurde sogar ehemals gegen Osten aus Gründen vermehrt, die man in einer wundersamen Sprach-Unwissenheit suchen muß. Wo in der Karte von La Cruz Olmedilla, der Typus aller englischen, französischen und deutschen Kar-

ten, die 40 Jahre lang erschienen sind, die Worte standen: »hier wachse wilder Cacao, *aquí hay montes de Cacao*,« haben berühmte Geographen Schneeberge in ihre Karte eingetragen, weil sie das in der spanischen Kolonie allgemein übliche Wort *Monte* (Wald) für Berg (*Cerros, Serranías*) hielten, und dabei vergaßen, daß *Theobroma Cacao* nur in den heißesten Ebenen bei einer mittleren Temperatur von 23° R. gedeiht. Auch im reinsten Europaischspanischen Dialect heisst *monte alto* Wald mit hohem Baumwuchs. Das große Längenthal, das sich zwischen den beiden oben genannten Bergknoten hinzieht, hat über 60 geographische Meilen (15 auf 1°) Ausdehnung, aber nur eine mittlere Breite von 5 Meilen. Es ist durch Querjücher in fünf kleinere Becken getheilt, deren Boden zu einer sehr ungleichen Höhe über der Meeresfläche sich erhebt. Die Hochebenen, welche diesen Thalboden bilden, sind die drei südlicheren, in denen Cuenca, Tacunga und Quito liegen, 1350, 1320 und 1340 Toisen hoch, merkwürdig übereinstimmend; dann folgt die 1582 bis 1650 Toisen hohe Ebene de los Pastos, das vulkanische Tibet von Amerika, doch noch 355 Toisen niedriger als der Thalboden um den, von Pentland, Meyen und d'Orbigny neuerlichst besuchten See von Titicaca. Das nördlichste fünfte Bassin von Almaguer sinkt plötzlich bis zu 1164 Toisen herab. Von den Querjöchern ist nur eines wichtig, der Pafs von Assuay, mit Ruinen von Inca-Schlössern bedeckt, und dessen höchsten Punkt ich, wo der Weg über die Ladera de Cadlud führt, über 14500 Fufs (2428 Toisen) hoch fand. Nur 400 Toisen tiefer steht der Palast des Inca Tupayupangi mit Resten von Bädern, die (man muß es hoffen) mit warmem Wasser in diesem unwirthlichen Klima gefüllt wurden. Da Pentland's Messungen in der östlichen Cordillere von Bolivia, wo der Sorata 3948 Toisen (23688 Par. Fussen), also nur 440 Toisen niedriger als der Dhavalagiri des Himalaya-Gebirges und volle 600 Toisen höher als der

Chimborazo ist, zu der Meinung verleitet hat, es müßten alle Structurverhältnisse in jenen südlichen Breiten collossaler als in der dem Aequator nahen Zone seyn, so mache ich hier darauf aufmerksam, daß der Pafs über das Querjoch des Assuay, wo die große Handelsstraße von Quito nach Cuenca und Lima geht, unter allen von Pentland gemessenen Pässen nur von zweien (und um ein sehr Geringes) an Höhe übertroffen wird. Der Pafs über die Altos de Toledo ist 25 und der von Chullunquani 17 T. höher. Denn überall verhalten sich die mittleren Höhen der Gebirgsrücken, deren Minima die Pässe uns kennen lehren, nicht wie die einzelnen Gipfel, wie die Culminations-Punkte der Ketten. Eine graphische Darstellung der Alpen und Pyrenäen (die letzteren haben bekanntlich einen sehr hohen Rücken bei geringer Höhe der einzelnen Gipfel) bekräftigt diese Betrachtungen.

Da man von dem Felskamme des Vulkans von Pichincha hinweg über die menschenleeren und undurchdringlichen Waldungen der Yumbos und der Provinz de las Esmeraldas in die Südsee hineinblickt, und da schon westlich von den Felsinseln Puna und St. Clara (el Amer-tajado) bei sehr heiterem Wetter der Chimborazo auf der Schifffahrt von Lima nach Guayaquil gesehen werden kann, so ist der wahre Abstand der Küste von den westlichen Cordilleren ein Gegenstand, mit dem ich mich besonders beschäftigen mußte. Die zu bestimmende Entfernung hängt hauptsächlich von der Längendifferenz zwischen den Städten Quito und Guayaquil, von dem Azimuth und dem Höhenwinkel der Spitze des Chimborazo, wie dieselbe auf dem Littoral von Guayaquil gesehen wird, ab. Ich muß mich hier begnügen zu bemerken, daß die Zweifel, welche der Capitain Basil Hall gegen die von mir gefundene Länge von Guayaquil erhoben hatte, durch die letzte große englische Expedition in den Schiffen Adventure und Beagle (Capit. King, Stokes und Fitz Roy) zur Aufnahme der Küste von West-Pata-

gonien bis Guayaquil völlig und zu meiner Zufriedenheit gelöst worden sind. Nach den erst vor wenigen Monaten von Sir John Barrow bekannt <sup>1)</sup> gemachten Resultaten der Expedition ist Guayaquil, ungeachtet die Zeit von einem sehr fernen Punkte, Valparaiso, übertragen wurde, bis auf 17 Zeitsecunden mit meiner nun schon sehr alten Längenbestimmung übereinstimmend gefunden worden, ja für den Hafen Callao de Lima, auf den ich Guayaquil chronometrisch bezog, findet die letzte englische Expedition, wie die Seefahrer ausdrücklich bemerken, ein mittleres Resultat, das nur um 2 Zeitsecunden von der Länge abweicht, welche Oltmanns aus meiner Beobachtung des Durchganges des Mercur auf der Sonnenscheibe schloß. Da bei so großen Höhen und auf so langen Wegen (der Pichincha, um wenigstens höher als der Montblanc, kann, ohne Refraction, in der Entfernung von 34, der Chimborazo in einer 39 geogr. Meilen gesehen werden) die Wahrscheinlichkeit abnimmt, daß der Lichtstrahl durch keine der neben und über einander gelagerten Wolken-schichten gehindert werde zu dem Auge zu gelangen, so genießt man am Ufer der Südsee selten des erfreulichen Anblicks der majestätischen Andeskette. Ein Höhen-Winkel des Chimborazo (nur  $1^{\circ} 57' 40''$ ), den der gelehrte spanische See-Officier, Don Josef Espinosa <sup>2)</sup>, während der Malaspina'schen Weltumsegelung am Strande von Guayaquil erlangte, ist der Gegenstand eines auf diesem Wege nicht zu schlichtenden Streits über die wahre Höhe des Chimborazo geworden, da Refraction und Azimuth, wie die horizontale Entfernung selbst, nicht gehörig erörtert wurden.

Ich habe noch einen anderen Punkt zu berühren, der sich auf die Positions- und Dimensions-Verhältnisse der Cordilleren bezieht. Leopold von Buch hat in

1) *Journal of the Royal Geogn. Soc.*, T. 6 P. 2 p. 337.

2) *Memorias de los Navegantes Españoles*, T. I p. 187.

seiner lichtverbreitenden Theorie des Hervortretens von Gebirgsketten durch Spalten mehrfach auf die Beziehungen hingewiesen, die man zwischen der Richtung der Gebirgsketten und naher oder ferner Küsten bemerkt. Das Phänomen thätiger, dauernder Vulkane ist in Süd-Amerika bekanntlich auf den Westrand des Continents beschränkt, und meine hypsometrische Darstellung der ganzen Andeskette, welche in die neuesten Karten von Brué übertragen, nirgends aber richtiger und geschmackvoller wiederholt worden ist, als in einer leider noch immer nicht erschienenen kleinen Karte von Berghaus <sup>1)</sup>, zeugt für den innigsten Zusammenhang zwischen der Form (dem Umriss) des Continents und dem wechselnden Streichen der Kette. Der Wendepunkt bei Arica, wo die Küste ihr nordsüdliches Streichen plötzlich in ein nordwestliches verwandelt, eine Einbiegung unter  $18^{\circ} \frac{1}{2}$  südlicher Breite, welche der ganz ähnlichen Einbiegung der Westküste des pyramidalen Continents von Afrika (in  $4^{\circ} \frac{1}{2}$  nördlicher Breite), bei Fernando Po, entspricht, ist in seiner geologischen Bedeutsamkeit schon mehrmals von mir, an anderen Orten, bezeichnet worden. Das plötzlich veränderte Streichen der Andeskette im Parallel von Arica ist nicht auf die der Südsee-Küste nahe westliche Cordillere eingeschränkt; sie erstreckt sich in eben dem Maasse auf die östliche Kette, welche den frühesten Sitz menschlicher Cultur in Süd-Amerika, die Hochebenen von Titicaca, begränzt, und auf ihrem Rücken die erst neuerlichst bekannt gewordenen Bergkolosse des Sorata und Ilmaní trägt. Der Parallelismus der Cordilleren unter sich, besonders zwischen  $5^{\circ}$  südlicher und  $5^{\circ}$  nördlicher Breite ist so auffallend, als der Parallelismus mit den Sinuositäten des Littorals. Ein einziges, sein Streichen veränderndes *abscharendes Trumm* vereinigt die neuere Gebirgsspalte der Andes von Quito durch Neu Granada, östlich von Bogota, mit der älteren Gebirgsspalte der Küstenkette von Caracas.

1) Karte des ganzen Neuen Continents.

Westlich vom Hochlande von Quito scheint die Richtung der Ketten selbst zu beweisen, daß ein Küsteneinschnitt, der Golf von Guayaquil, ein kleines zufälliges Phänomen späterer Entstehung ist, als die der Ketten-Hebung. Hier nähert sich die Küste bis auf 25 Bogen-Minuten der westlichen Cordillere, in der Gegend von Cuenca, südlich von dem oben erwähnten Querjoch des Assuay, wo die viel besuchte Landstrasse fast die Höhe des Montblanc erreicht. Kein Einfluß dieser größeren Meeres-Nähe auf die Stellung der Vulkane zeigt sich aber hier. Schon zwanzig geographische Meilen nördlicher, seit dem Parallel des Tunguragua, ist die lange Reihe thätiger Vulkane gegen Süden geendigt. Hindernisse in den Gesteinschichten haben vielleicht hier, der Seeküste näher, den Durchbruch der elastischen Kräfte und eine permanente Verbindung mit dem Inneren gehindert. Auffallend ist es sogar, daß das Hinderniß weniger groß nach der von dem Littoral abgekehrten Seite gewesen ist; denn am Fuß der östlichen Kette ist der Sangay, oder Vulkan von Macas, einen vollen halben Grad südlich vom Parallel des Tanguragua in einer waldreichen Ebene, an den Quellen des Rio Morona, ausgebrochen. Rüppel giebt dem rauchenden Kegelberge in Kordofan 84 Meilen Entfernung vom Meere, während der Peschan in Inner-Asien, von dem sich noch in späteren ganz historischen Zeiten Lavaströme ergossen haben, und andere thätige Vulkane der Kette Thianschan, nach meiner Skizze der Bergketten von Inner-Asien, drei Mal so weit, volle 260 geographische Meilen von allen Meeren entfernt und keinesweges von großen Binnen-Wässern umgeben liegen.

Wenn gleich in einem großen Theile der Welt das Emporsteigen von Trachyt-, Andesit- und Dolerit-Massen die höchsten Gipfel der Ketten oder Insel-Gruppen gebildet hat, so lehren dagegen andere Zonen (z. B. der Himalaya und die östliche Andes-Cordillere von Bolivia),

dafs dieser Zusammenhang zwischen dem Maximum der Erhebung und der Natur des sichtbaren Gesteins kein nothwendiger ist. In Mexico, wo alle Vulkane auf einer, den Isthmus und die Axe der Kette fast rechtwinklich durchschneidenden Spalte emporgestiegen sind (Leopold von Buch vergleicht diese untergeordnete Querspaltung mit der im Inneren von Java), sind allerdings alle Nevados, das heisst, alle Gipfel, welche hoch über die ewige Schneegränze hinausreichen, Vulkane, und aus den eben genannten Gebirgsarten zusammengesetzt. Ebenfalls in dem Hochlande von Quito liegen die Culminationspunkte der Cordillere allerdings in Dolerit-Glocken und Kegeln; aber auch in eben dem Hochlande, gegenüber dem Chimborazo und dem Vulkan Tunguragua, sind die hohen Nevados von Condorasto, Cuvillan und Colanes Glimmerschiefer und Gestellstein. Die höchsten Berge der ganzen Andes-Kette, der *Sorata* oder *Tusubaya*, etwas westlich von der Mission Challana, und der *Ilimani*, südlich von dem Missions-Dörfchen Ocobaya, zwei Gipfel, von denen jener fast nur um eine große Thurmhöhe (78 Toisen) niedriger ist als der zweite und einzig gut gemessene Colofs <sup>1)</sup> des Himalaya, bestehen aus Grauwackenschiefer, aber, nach handschriftlichen Notizen von Pentland, die ich besitze, finden sich, wenigstens am westlichen Abfalle des Ilimani, Syenit- und Porphyr-Massen, in denen, als Zeugen des Durchbruchs, eckige Stücken von Grauwackenschiefer eingebacken sind. Alle diese Thatfachen beweisen, dafs die absolute Höhe einzelner Gipfel (ein Phänomen, welches von je her das populärste Interesse auf sich gezogen hat) blofs eine locale, in mehr oder minder Widerstand gegründete Zufälligkeit ist, geognostisch unwichtig in Vergleich mit Richtung der Axe, Beharrlichkeit im Streichen und mittlerer Höhe des Rückens einer Bergkette.

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen der Andes-

1) Jawahir 4026 Toisen, Sorata 3948 Toisen.

Cordilleren gehe ich zu der Schilderung einzelner Vulkane der Hochebene von Quito über. Ich beginne mit einem der niedrigsten Gipfel, Pichincha, weil er der Stadt am nächsten liegt, weil er eine von der der meisten feuerspeienden Berge sehr abweichende Form hat, und für mich der Gegenstand dreier Expeditionen war. In Europa hat dieser Berg in der Mitte des vorigen Jahrhunderts einen grossen, jetzt freilich längs verhallten Ruf gehabt, da Bouguer und La Condamine auf seinem Rücken drei Wochen lang eine Hütte bewohnten, in der sie meteorologische Beobachtungen anstellten. Diese Hütte lag 2430 T. hoch, also nur 180 Fufs tiefer als der Gipfel des Montblanc. Derjenige Theil des Längenthals zwischen der östlichen und westlichen Cordillere, oder, wie ich mich lieber ausdrücke, zwischen der Cordillere des Antisana und Cotopaxi, und der des Pichincha und Chimborazo, in welchem die Stadt Quito liegt, ist wiederum durch eine niedrige Hügelkette, die von Ichimbio und Poingasi, der Länge nach von Süden nach Norden in zwei Hälften getheilt. Oestlich von diesen Hügeln liegen die fruchtbaren anmuthigen Ebenen von Puembo und Chillo, westlich dem Vulkan Pichincha näher, die öderen Grafsflächen von Iñaquito und Turabamba. Das Niveau beider Hälften des Thals ist verschieden. In der östlichen milderer ist der Thalboden 8040, in der rauheren westlichen ist er fast 9000 Fufs (nach mir 1492, nach Boussingault 1496 T.) über dem Meeresspiegel erhoben. Die lateinische Inschrift, welche die französischen Astronomen in dem Jesuiten-Collegium aufgestellt haben, und welche die Länge von Quito viel zu westlich setzt, giebt auch die Höhe der Stadt, aus Gründen, die ich oben berührt habe, 270 Fufs zu niedrig an. Wenn man nun erwägt, dafs Quito dicht an der Felsmauer des Pichincha erbaut und von vielen, sehr tiefen, offenen, meist wasserleeren Spalten, Guaycos, durchschnitten ist, die alle dem Vulkan rechtwinklich zulaufen, wenn man sich

dazu erinnert, daß wir daselbst fast in jedem Monate, mit und ohne Erdbeben, ein schreckhaftes unterirdisches Getöse (*bramido*) unter unseren Füßen hörten, so darf man sich nicht wundern, daß der dem Vulkan nähere Thalboden in den Ebenen von Ñaquito und Turubamba durch die noch heute wirkenden vulkanischen Kräfte höher gehoben sey, als der Boden von Chillo in dem entfernteren östlicheren Theile des Thals. Die mittlere Wärme von Quito ist, nach meinen Beobachtungen, von Maximis und Minimis der Lufttemperatur in kaum vier Monaten  $11^{\circ},5$  R., nach B o u s s i n g a u l t, aus der Wärme der trocknen Erde geschlossen, etwas höher,  $12^{\circ},2$ . Unterschied  $0^{\circ},7$ . Das ist fast die mittlere Wärme von Rom, aber auf der Höhe von Quito, und fast unter der Linie selbst; welche Verschiedenheit in der Vertheilung der Wärme! In Quito sind die Extreme  $4^{\circ},8$  und  $17^{\circ},6$  R. Spuren von Eis oder dünnen Eisirinden sieht man unendlich selten, und nur als Wirkung der Wärmestrahlung gegen einen wolkenfreien Himmel. Die französischen Akademiker schildern das Klima milder als es jetzt ist. Die Vergleichung mit dem Thalkessel von Caschmir scheint vollends unpassend. Nach den neuesten Messungen von Victor Jacquemont <sup>1)</sup> und Baron Hügel <sup>2)</sup> liegt die Stadt Caschemir volle 3700 Fufs niedriger als Quito. Von dem grossen Stadtmarkte (*Plaza major*) aus sieht man in drohender Nähe die schroffen Abhänge (*faldas*) des Vulkans von Piachincha, nicht die Reihe der Gipfel, die wir bald beschreiben werden; man sieht auf einem kahlen hervortretenden Hügel, der freilich höher als der Pic von Teneriffa ist, das von La Condamine als Signal errichtete Kreuz (*la Cruz*

1) *Correspondance pendant son Voyage dans l'Inde*, T. II p. 58. 74.

2) *Journal of the Royal Geogr. Soc.* T. VI P. 2 p. 348. Jacquemont giebt 5350, Hügel 5850 engl. Fufs; Mittel 875 Toisen.

de *Pichincha*), und, was einen schönen Anblick gewährt, westlicher und tiefer den silberglänzenden Wasserfall von Cantuna in nur 1728 Toisen Höhe. Der Fuß des Wasserfalls bleibt unter einem vorspringenden Felsen verdeckt.

#### Pichincha.

Ich habe einen topographischen Plan des Vulkans und aller Thäler, die am südöstlichen zugänglicheren Abhange zu seinem weit ausgedehnten Rücken führen, in Quito selbst entworfen, und zur Erläuterung dieser Karte eine Profil-Ansicht geliefert, wie man sie, bei heiterer Luft, unfern Chillo in der Grafsflur Cachapamba genießt. Die Karte ist in dem Atlas von Süd-Amerika, der meinen Reisebericht begleitet, die pittoreske Ansicht aber in der *Vues des Cordilleres* erschienen. Aufser den barométrischen Messungen vieler einzelner Gipfel habe ich eine trigonometrische Messung aller Gipfel in der Ebene von Cachapamba vorgenommen, die vom Crater des Rucupichincha 14211 Toisen entfernt ist. Da mir eine eigentliche Triangulation zwischen den engen Schluchten des Vulkans, am Abhange selbst, unmöglich war, und viele Wochen Zeit erfordert haben würde, so ist die kürzere hypsometrische Methode, die sich der Höhenwinkel und senkrechten Standlinien bedient, vorgezogen worden, eine Methode, deren Genauigkeit durch meinen Versuch den Längenunterschied von Mexico und Veracruz in einer Entfernung von drei Längengraden hypsometrisch zu bestimmen empfehlenswerth scheint. Aus den Winkeln hat sich dazu die Masse des ganzen Vulkans und der einzelnen Gipfel ergeben. Die Entfernung des noch brennenden Craters von dem Thurm de la Merced in Quito (ein Element, das die Einwohner dieser Stadt lebhaft interessirte) habe ich, von dem Hügel von Poingasi aus, wo man zugleich den Thurm und die den Crater umgebenden drei Felsen sieht, durch eine etwas verwickelte Triangu-

gulation bestimmt. Ich fand sie aus mehreren Combinationen 5586 T. Zu meiner großen Freude habe ich in Paris, lange nachdem mein Plan gestochen war, den ersten Entwurf einer handschriftlichen Karte aus La Condamine's Nachlaß erhalten, deren Maafsstab erlaubte, sich eines Abstandes von 8 bis 10 T. zu versichern. Diese Karte enthält, aufser der Stadt Quito und dem Thurme, der Kirche de la Merced, vom Pichincha selbst nur das Centrum des Kraters. Die darauf graphisch gesuchte Entfernung war 5520 T. Unterschied 66 T., oder  $\frac{1}{84}$ . Magnetische Azimuthe sind fast gar nicht, oder nur in Poingasi für secundäre Punkte in 1800 T. Entfernung von dem Abhange des Vulkans, also an einem Orte benutzt worden, wo ich mittelst eines Lambertischen vierzehnzölligen Declinatoriums die locale magnetische Abweichung bestimmen konnte. Diese allgemeine, nur schon zu umständliche Uebersicht der bei der Construction meiner Karte angewandten Mittel soll die Richtigkeit der Haupt-Dimensionen eines Vulkans bewähren, der in seiner Hauptrichtung von SW. nach NO. eine isolirte, ununterbrochen fortlaufende Wand bildet. Auch der Umriss des Berges in der pittoresken Ansicht ist nach Horizontal- und Höhen-Winkeln gezeichnet, die wiederholt mit dem Sextanten gemessen wurden.

Die Beschreibungen, welche La Condamine an mehreren Stellen des *Mesure de la Méridienne* von dem Vulkan von Pichincha giebt, sind überaus unbestimmt. Er spricht zwar von mehreren Gipfeln, nennt deren aber nur drei, statt vier. Den höchsten, südwestlichsten Gipfel, aus dem allein die großen Ausbrüche erfolgt sind, haben die französischen Academiker gar nicht gemessen. Die einzige Kuppe, deren in der Inschrift des Jesuiten-Collegiums erwähnt ist, und die blofs als *Cacumen lapideum* bezeichnet wird, ist der dritte thurmähnliche Gipfel, von SW. nach NO. gerechnet. Wo übrigens die Hütte stand, in der die Beobachter mit so rühmlicher Ausdauer

Wochen lang schliefen, ist nach der angegebenen Barometerhöhe und bei aller mangelnden Tradition schwer zu ergründen. Klarheit kann man nur in die Beschreibung der Structur des Berges bringen, wenn man sich der indischen, sehr bestimmten Benennungen der Gipfel bedient.

Was zuerst am Pichincha auffällt, ist seine von der gewöhnlichen Kegelform der Vulkane so verschiedene Gestalt. Den größten Contrast bietet der Pichincha mit dem Cotopaxi dar, dessen Schnee-Mantel die kleinsten Unebenheiten eines vollkommenen Kegels bedeckt, und von dem die spanischen Creolen mit Recht sagen, er sey wie von der Drehbank gekommen, *hecho al torno* (*fait au tour*) <sup>1)</sup>. Pichincha bildet eine lange Mauer, und diese Ausdehnung in der Länge bei einer in Verhältniß geringen Höhe (kaum 15000 Fufs) vermindert, an Punkten, wo man das ganze isolirt stehende Gebirge mit einem Blick umfassen kann, den majestätischen Eindruck der Ansicht.

Pichincha liegt auf dem Rücken der westlichen Cordilleren, als ein Ganzes betrachtet, allerdings in einem *Alignement*, d. h. in derselben Axenrichtung mit den Schneebergen *Iliniza*, *Corazon* und *Cotocachi*; er bildet eine Reihe mit ihnen, aber bei dem jähen Absturz, den die Cordilleren gegen das Meer hin zeigen, kann man sagen, daß Pichincha, speciell betrachtet, die fortlaufende Cordillere wie mit einem Mauer-Stücke krönt, und daß die Richtung dieser Mauer von der Richtung der Basis, auf der sie ruht (von der allgemeinen Axe der Cordillere) um volle 35° abweicht. Die Axe der westlichen Cordillere liegt, zwischen 0° 40' südl. und 0° 20' nördl. Breite, N. 21° O., die specielle Axe des Vulkans durch seine Gipfelreihe gelegt, liegt N. 56° O. Nach neueren Ansichten würde man daher sagen, daß die später entstandene Mauer, die wir Pichincha nennen, auf einer engeren Spalte, die mehr vom Meridian gegen Osten abweicht, hervorgetreten ist.

1) Man vergleiche meine *Vues des Cordilleres*, Pl. 10 und 61.

Von diesen Erscheinungen, die den allgemeinen untergeordnet sind, giebt auch die große Bergebene des Antisana in 12600 Fufs Höhe ein merkwürdiges Beispiel. Der schneebedeckte runde Gipfel des Berges erhebt sich inselförmig in dieser Ebene, aber gegen Westen ist aus derselben, in der Richtung von Norden gegen Süden, eine schwarze Felswand hervorgestiegen, der Chussolongo, der im kleinen, der Form nach, an den Pichincha erinnert. Der letztere ist zwar von allen Seiten isolirt, doch ist er es minder gegen den Corazon und gegen Iliniza hin, wo der Atacazo sich ihm naht, als gegen Norden, gegen den Cerro de Cuicocha und den Nevado de Cotocachi hin, wo in einer weiten Oeffnung der Fluß Guallabamba sich aus der obsidianreichen Hochebene von Quimche einen Weg nach der Südsee bahnt. Zu besserer Verständigung des Folgenden füge ich im Allgemeinen noch hinzu, daß die vier Gipfel des Pichincha, die aus der Ferne theils als Kegel, theils als Thurmspitzen und Ruinen von Bergschlössern erscheinen, von NO. gegen SW. folgende Reihe bilden: 1) ein ungenannter Kegelberg, nahe bei dem Rücken Ingapilca, den ich, nach der Frequenz der großen Condor-Geyer, und weil gegen ihn die tiefe Spalte von Cundurguachana endigt, durch welche Blöcke in die schöne Grasebene (Exido) von Iñaquito gekommen sind, den Condor-Gipfel nenne. 2) Guaguapichincha, das heisst, das Kind des alten Vulkans. 3) Picacho de los Ladrillos, wegen der mauerartigen Spaltung so benannt und durch einen schmalen Sattel, mit einem anderen mehr südlich vorliegenden Kegel, Tablahuma, zusammenhängend. 4) Rucupichincha, der Alte oder Vater, den Krater enthaltend, und, da er etwas auferhalb der Reihe, mehr gegen die Südsee gerichtet ist, von Chillo oder Poingasi aus unter einem etwas kleineren Höhenwinkel erscheinend, als der kastelartige Gipfel des Guaguapichincha. Die kupferfarbigen Eingeborenen nennen Vulkane, weil es für sie gleichsam Individuen (einzelne Kegel) sind, die ganzen Berg-Colosse des

Cotopaxi und Tungurahua; aber am Pichincha nennen sie *el Volcan* blofs den südwestlichsten Theil, von dem sie, der Tradition nach, wissen, dafs in den Jahren 1533, 1539, 1560 1566, 1577, 1580 und 1660 so grofse Feuerausbrüche stattfanden; dafs die Stadt Quito ganze Tage lang durch fallende Asche in tiefe Finsternifs gehüllt war. Sie bedienen sich sogar, wenn sie für mehr *lateinisirt* (*muy latinos*), d. h. gebildet gehalten werden wollen, der Benennung *Vulkan* für den letzten und vierten Gipfel öfter als der Benennung *Rucupichincha*.

*Erste Besteigung.* — Wir machten den ersten Versuch, an den Crater des Pichincha zu gelangen, an einem heiteren Morgen im Monat April <sup>1)</sup>. Unsere Begleitung war zahlreicher, als wir es gewünscht hätten, ein Uebel, das man bei keiner Reise vermeiden kann, in welcher die Instrumente, deren man sich bedient, die Neugierde der Einwohner des Landes auf sich ziehen. Da in den unteren Revieren des Vulkans häufig gejagt wird, auch die Indianer ein Gemisch von Hagel und Schnee, freilich nicht von dem schneebedeckten Gipfel des Craters, sondern aus tieferen Schnee und Eishöhlen, zur Stadt bringen, so rühmten sich alle unsere Begleiter, Weisse und Farbige, der Gegend sehr kundig zu seyn. Ich war gerade vor einem Monat mit Hrn. Boupland und dem jungen Sohne des Marquès de Selvalegre, Carlos Montufar, der uns nach dem Amazonen-Strome, Lima, Mexico und Paris begleitete, aber nach seiner Zurückkunft von Europa, in dem edlen Kampfe für die Freiheit seines Vaterlandes den Tod fand, auf dem Antisana gewesen. Wir gelangten dort auf einem Felskamme, der über die ewige Schnee-gränze hinausreichte, zu der Höhe von mehr als 17000 F., so dafs die Erreichung des höchsten Gipfels des Pichincha, der den Montblanc kaum um 180 Fufs übersteigt, uns vergleichungsweise ein leicht auszuführendes Unternehmen schien. Der Erfolg hat gezeigt, dafs die spaltähnlichen tiefen Thäler, welche die vier Hauptgipfel des Pichincha

1) Den 14. April 1802.

trennen, an vielen Punkten unübersteigliche Hindernisse darbieten. Wir nahmen unseren Weg von Quito aus gegen Nordwesten, um, neben dem Klostergarten *Recoleccion de la Merced* vorbei, zu dem Wasserfall *Chorro de la Cantuna* zu gelangen. Die *Recoleccion* liegt zwischen zweien der *Guaycos* oder offenen Spalten von 30 bis 40 Fufs Breite, von denen ich oben sprach, und die alle dem Berggehänge zulaufen. Beide Spalten vereinigen sich etwas nördlich von der Kirche *de la Merced*, wo eine Brücke über sie geschlagen ist. Weiter hin, nach dem Platze des heiligen Franciscus, werden die *Guaycos* unsichtbar, da hohe Gebäude durch Wölbungen sie verdecken. Einige dieser *Guaycos* gleichen mächtigen offenen Gängen, 60 bis 80 Fufs tief. An vielen Punkten sind sie, in 30 bis 40 Lachter Länge, gar nicht nach oben geöffnet, sondern bilden natürliche Stollen, unterirdische Weitungen. Es ist ein Volksglaube in Quito, dafs die Stadt darum so wenig an ihren prächtigen Kirchen und hohen Häusern bei häufigem Erbeben leidet, weil diese in anderer Hinsicht geognostisch wichtigen offenen Klüfte den (elastischen) Dämpfen, *à los vapores*, freien Ausgang gewähren. Eine solche, auch von Ulloa angenommene Theorie, die mit der uralten römischen Meinung vom Nutzen der Brunnen bei Erdstößen zusammenhängt, wird aber durch die Erfahrung wenig bestätigt. Aufmerksame Beobachter haben bemerkt, dafs einige östlichere Quartiere der Stadt Quito, bei Santa Barbara und San Juan Evangelista, die von keinen *Guaycos* durchschnitten sind, minder leiden, als die den *Guaycos* näheren. Die wenig steilen Abhänge (*faldas*), die zum Wasserfall führen, sind mit kurzem Rasen von geselligen Grasarten (*Podosaemum debile*, *Gymnotrix* und *Stipa eminens*, Cavan.) bedeckt. In dem Rasen blühen vereinzelt einige *Calceolarien*. Der Wasserfall von Cantuna, 1728 T. über dem Meere gelegen, war gerade sehr dürftig, und hatte in anderen Monaten, von der Plaza major aus gesehen, unsere Er-

wartungen mehr gespannt. Wir folgten weiter aufwärts einer engen Schlucht, durch die wir, das weit gesehene Kreuz von La Condamine, La Cruz de Pichincha, (2072 T.) rechts zur Seite lassend, in eine kleine, ganz horizontale Ebene (*Llano de la Toma* oder *Llano de Palmascuchu*) gelangten. Die absolute Höhe dieser Ebene ist 2280 T. Eine ganz ähnliche Ebene, aber fast zur Hälfte kleiner, von kaum 300 T. Breite, *Llano de Altarcuchu*, liegt weiter westlich, ebenfalls dicht an dem Hauptkamm oder Rücken des Gebirges. Beide Ebenen, altem Seeboden ähnlich, bilden das Ende aufsteigender Thäler, und sind durch ein Bergjoch getrennt, auf dessen Fortsetzung der groteske Gipfel Guaguapichincha emporsteigt. Auf der ersten nordöstlicher gelegenen kleinen Ebene von Palmascuchu genossen wir eines herrlichen Anblickes auf Antisana, den sogenannten Vulkan von Ansango, auf Cotopaxi und Sinchulabua, alle zur östlichen Cordillere gehörig. Es war 11 Uhr Morgens, und trotz der Höhe stieg das Thermometer im Schatten auf 11° R. Guaguapichincha aus der Ebene gesehen, erscheint wie eine zertrümmerte hohe Burg. Wir glaubten anfangs, daß diese Burg aus gegliederten senkrechten Säulen bestehe, als wir aber an ihr hinaufklimmten, fanden wir ein pechsteinähnliches, schwarzes Gestein, das in ganz dünne Schichten gespalten war. Die Schichten hatten oft nur 2 bis 3 Zoll Mächtigkeit; einige Gruppen waren 12 bis 14 Zoll dick, alle fielen sehr regelmäsig mit 85° gegen Norden. Ihr Streichen war hor. 6,4 unseres deutschen Gruben-Compasses. Querspalten gaben dem sehr frischen, glänzenden, unverwitterten Gestein, bei der fast seigeren Schichtung, in der Ferne einige Aehnlichkeit mit einem Fels von Porphyrschiefer. Ich nannte das Gestein damals pechsteinartigen Trapp-Porphyr. Wo ich Hornblende in dem Gewebe vermuthet hatte, erkannte Leopold von Buch, der meine damals etwas reichhaltigeren Sammlungen bald nach meiner Rückkunft unter der Lupe sorgfältig untersuchte,

deutlich Augitkrystalle. Er fand diese auch in den vulkanischen Gesteinen des Chimborazo. Nach einer neueren Untersuchung meines Freundes Gustav Rose enthält die schwarze pechsteinartige Grundmasse von Guaguapichincha in 2378 T. Höhe, aufser dem Augit, auch Labrador, nicht Feldspath, nicht Albit, nicht Hornblende. Der Glanz des Gesteins ist geringer als beim eigentlichen Pechstein; die Grundmasse ist nur schimmernd, an den Kanten schwach durchscheinend und uneben im Bruch. Vor dem Löthrohr sah sie Gustav Rose (schwierig und nur an den Kanten) zu einem weissen Glase schmelzen. Der Labrador findet sich daran in Zwillingskrystallen mit einspringenden Winkeln. Die Krystalle sind weifs, stark durchscheinend, auf dem Bruche stark perlmutterglänzend. Sie erscheinen nur klein und schmal, auf den Spaltungsflächen mit den einspringenden Winkeln etwa zwei Linien lang, und sind in der Grundmasse sehr häufig zerstreut. Die Augitkrystalle sind schwärzlichgrün, nur klein und sehr sparsam eingewachsen. Wir haben also am Pichincha wieder, wie am Aetna, ein Dolerit-Gestein mit vorwaltendem Labrador. Die Umrisse des Guaguachincha sind wunderbar zackig, was bei vielem schwarzen vulkanischen Gestein der Andes bemerkt wird. Gegen Südwesten sahen wir Zapfen und Zacken, die, bei kaum 10 Zoll Dicke, wohl 8 bis 9 Fufs Höhe hatten, und senkrecht aufstiegen. Die Zeichnung, die ich bei 80maliger Vergrößerung von dem Umrifs des Guaguapichincha (aus der Ebene von Chillo, also in einer Entfernung von 13326 T.) mit Sorgfalt gemacht habe, lehrt, dafs Guaguapichincha wohl das *acutum et lapideum cacumen* der Jesuiten-Inschrift von La Condamine ist. Die oberste Spitze ist thurmartig abgestumpft.

Wir hatten im Hinaufsteigen durch die enge Schlucht, die nach der kleinen Ebene Palmascuchu an den Fufs des Guaguapichincha führt, schon unterhalb dem *Signal-*

*Kreuze*, etwa in 1800 T. Höhe, den nackten Felsen hie und da mit Bimsstein bedeckt gefunden. Diese Lagen Bimsstein wurden häufiger, je höher wir stiegen. Es wurde uns auch bald auffallend, daß der Bimsstein an dem grotesken Gipfel von Guaguapichincha sich mehr an dem westlichen und südwestlichen Abhänge (also nach der Seite des Craters von Rucupichincha hin), denn in entgegengesetzter Richtung fand. Es contrastirte sonderbar seine weißse, bisweilen gelbliche Farbe mit der Schwärze des Augit-Gesteins.

Die Eingebornen, die uns zu Führern dienten, gestanden uns bald selbst, daß sie nie bis zu dem Gebirgskamme gelangt wären: sie wußten keinen anderen Rath, um zu dem dritten Gipfel, *Pico de los Ladrillos*, und so dem Crater näher, zu gelangen, als uns erst in die Ebene von Palmascuchu, und dann (das steile Bergjoch von Loma Gorda, das zwei benachbarte und ziemlich parallele Spalten trennt, überschreitend) in die Neben-Schlucht von Altar- und Verdecuchu hinabsteigen zu lassen. Ein Blick auf die Karte wird die sonderbare, aber doch eigentlich einförmige Structur des Berges erläutern. Viele wasserleere Thäler (eigentlich Spalten) ziehen sich vom Kamm gegen die Hochebene von Quito herab. Es sind die Spalten von *Cundurguachana*, welchen, wie wir bald erwähnen werden, eine gewisse Oeffnung bei Guapulo, dem Pichincha gegenüber, entspricht; die Quebrada, die nach Palmascuchu führt; dann Verdecuchu, und das breitere Thal von Yuyucha; endlich eine fünfte Schlucht, welche aus der bimssteinreichen Ebene am Fuß des Rucupichincha in das Thal von Lloa Chiquito führt. Die Ausmündungen dieser engen Schluchten sind so gelegen, daß große Wasserfluthen, die der schmelzende Schnee bei jedem vulkanischen Ausbruch erregt, von der Stadt Quito abgelenkt werden, und nach Lloa und in die Ebene der Turubamba gelangen. Nach den Ansichten der neueren

Geognosie darf man auf dieses Phänomen der Spalten von Pichincha wohl einige Wichtigkeit legen. Ihre Entstehung hängt mit der Hebung des Berges zusammen, sie sind nicht durch Wasser eingefurcht, können aber später Wasserbecken schmelzenden Schnees eingeschlossen haben, da, wo sie durch Querdämme getrennt waren. In der That glaube ich, als wir von der kleinen Ebene von Verdecuchu (2173 T.) in die Ebene von Altarcuchu (2256 T.) hinaufstiegen, diese stufenweise Lage von Becken ehemaliger kleiner Alpenseen, dem Gebirgsrücken nahe, deutlich erkannt zu haben.

Statt auf dem mit Bimsstein ganz überschütteten schmalen Kamme, der Guaguapichincha mit dem Picaqho de los Ladrillos (dem *Ziegelberge*) verbindet, zu diesem letzteren zu gelangen, ließen uns die Indianer aus dem von fast senkrecht abgestürzten Felswänden umgebenen Becken von Altarcuchu auf den Ziegelberg selbst steigen. Die relative senkrechte Höhe betrug nur 900 Fufs. Der Gipfel des Ziegelberges ist ein fast ganz mit Bimsstein bedeckter Kegel. Diefs Ersteigen erinnerte uns an den Aschenkegel (Pan de azucar) des Pico von Teneriffa. Ein Kranz von schwarzem pechsteinartigen Gestein, in dünne senkrechte Schichten gespalten, hat den Namen *Pico de los Ladrillos* veranlaßt. Die Eingebornen nennen es ein Gemäuer. Die Aehnlichkeit mit dünnen Basaltsäulen ist, von fern gesehen, sehr groß. Dieser Kranz von Dolerit-Gestein ist übrigens durch eine sonderbare Schicht von Bimsstein, die inselförmig darin liegt, unterbrochen. Ich habe die Ansicht des Kegels zweimal gezeichnet, einmal ganz nahe in einer Entfernung von 500 T., und dann durch das Fernrohr von Chillo aus. Beide Skizzen sind sehr übereinstimmend, und der inselförmige Bimssteinfleck hat mich oft davor gesichert, nicht einen Gipfel mit dem andern, bei Winkelmessungen, zu verwechseln. Wir fanden die Höhe des Pico de los Ladrillos 2402 T. Es war auf demselben Raum genug, um ein Graphometer von Ramsden auf sein

Gestell zu schrauben, und mittelst des Sextanten, zur Begründung der Karte des Vulkans und zur Bestimmung der relativen Lage seiner einzelnen Kuppen gegen die benachbarten Schneeberge, die nöthigen Winkel zu messen. Die Kälte war sehr empfindlich, gegen 3° R. Einzelne Schneemassen bedeckten den Abhang. In Westsüdwesten erblickten wir nun in seiner vollen Pracht, aber leider durch Abgründe von uns getrennt, den ganz mit Schnee bedeckten Rucupichincha. Wo der Crater sich geöffnet, blieb uns damals noch unbekannt, denn seit dem Junius 1742 war Niemand an seinen Rand gelangt. Man wußte nur noch, daß er sich gegen das Südmeer hin öffne.

Nach eben dieser Seite hin genießt man von dem Gipfel des Pics de los Ladrillos einen der wundervollsten Anblicke, die sich mir je auf allen meinen Gebirgsreisen dargeboten haben. Der südwestliche Absturz des Pichincha ist überaus jäh. Auch dort ist derselbe in parallele, auf den Kamm senkrecht zulaufende Spalten getheilt. Wir erfuhren, bei anderen Excursionen, nur die Namen zweier dieser Thal-Klüfte, der Quebrada de Nina Urcu, und, dem Rucupichincha näher, die Quebrada de las minas de Melizaldi. Auch in diesen hohen Einöden, mitten im vulkanischen Gestein, hat man bald nach Erzen, bald nach vergrabenen Schätzen geschürft. Den Vordergrund, nach dem unteren Theile des Abhanges zu, bildet die Waldvegetation von los Yumbos, die, fast undurchdringlich, sich bis an die Meeresküste erstreckt und die weite heiße Ebene erfüllt. Um zu untersuchen, welcher Theil des Littorals dem Vulkan am nächsten liegt, kann man bis jetzt nur zu den Aufnahmen von Malaspina, Espinosa und Bauza seine Zuflucht nehmen. Die Expedition der Descubierta und Atrevida ist der Küste, von Guayaquil an bis zum Vorgebirge Guasacama, in einer Nähe von 15 bis 16 Seemeilen (60 auf einen Grad) gefolgt. Der Irrthum von  $\frac{3}{4}$  Längengrad, die meine Beobachtungen für die Stadt Quito

haben kennen gelehrt, und die ebenfalls viel zu östliche Lage, welche Malaspina und alle späteren Seefahrer und Geographen dem Hafen Guayaquil geben, haben natürlich einen wichtigen Einfluss auf die Bestimmung der Entfernung, in der die Küste der Südsee dem Vulkan am nächsten gelegen ist. Da die chronometrischen Längen von Malaspina auf Differenzen mit dem Meridian von Guayaquil beruhen, so bedurften sie einer Correction von 18 Bogenminuten, woraus, wenn ich Pichincha auf das nahe Quito beziehe, und diesem seine wahre Länge von  $81^{\circ} 4'$  gebe, folgt, dass die dem Auge nächste Küste der Südsee in einer Entfernung von 88 Bogenminuten oder 22 geogr. Meilen liegt. Dies ist unmittelbar westlich vom Vulkane die Entfernung der Mündung des Rio de Palmar wie gegen Nordwesten die Entfernung des kleinen Busen de las Sardinias und San Mateo, nahe beim Fluß Esmeraldas. In der übrigens mit Recht sehr belobten Karte der Provinz Quito von La Condamine und Maldonado sind leider die Küsten so falsch verzeichnet, dass die zuerst genannte Entfernung, gegen den Rio Esmeraldas hin, um mehr als 30 Bogenminuten falsch ist. Die Krümmung der Erde erlaubt für die Höhe des Pichincha einen Gesichtskreis von  $2^{\circ} 13'$  Halbmesser, ohne Refraction; mit dieser, wie sie unter dem Aequator gewöhnlich ist, etwa  $2^{\circ} 25'$ . Es bleibt also kein Zweifel übrig, dass man von dem Kamm des Vulkans weit in das Meer hineinsehen kann. Der Meerhorizont, welcher sich bekanntlich bis zur Höhe des Auges erhebt, so dass alle näheren Gegenstände auf der Meeresfläche projecirt erscheinen, liegt für Pichincha noch 56 Bogenminuten oder 14 geogr. Meilen jenseits des Littorals. Die dichten Urwälder der Yumbos und der ehemaligen, von vielen Strömen durchschnittenen *Governacion* de Esmeraldas, ergiessen eine ungeheure Masse von Wasserdämpfen in die Atmosphäre. Daher fanden wir, als wir auf den Kamm des Gebirges gelangt waren, gegen SO., nach der Hochebene von Quito zu, den

reinsten wolkenleersten Himmel (das Saussuresche Cyanometer zeigte  $37^{\circ}$ ), während über der vegetationsreichen Fläche gegen Westen dickes Gewölk hing. In diesem Gewölk war eine einzige Oeffnung, und durch diese erblickten wir eine weite bläuliche Fläche. War es eine der dünnen Wolkenschichten, die ich über dem Ocean ausgebreitet am frühen Morgen auf dem Pic von Teneriffa und auf mehreren Gipfeln der Cordilleren gesehen, und deren obere Fläche oft ganz ohne alle Unebenheiten ist, oder war es (wie meine Begleiter behaupteten, und die Farbe anzudeuten schien) die Südsee selbst? Ich wage nicht zu entscheiden. Wenn der Meerhorizont über zwei Grad entfernt liegt, ist die Masse des von dem Wasser reflectirten Lichts so gering, daß durch den langen Weg, bis zu dem Gipfel eines Berges, der auch nur 15000 Fufs Höhe hat, der gröfsere Theil durch Absorption in der Atmosphäre verloren geht. Dann scheint die Gränze des Gesichtskreises nicht mehr die Luft selbst, auf einer Wasserlinie rubend, zu seyn, sondern man sieht in das Leere, als wäre man in einem Luftball, zu welchem, nach Gay-Lussac's Erfahrung, Schallwellen höher als schwaches vom Horizont reflectirtes Erdenlicht gelangen.

Bei der sehr niedrigen Temperatur von  $3^{\circ}$  (in ungefähr gleicher Höhe und bei einer südlichen Breite von  $0^{\circ} 11'$  haben, in ihrer Hütte, die französischen Astronomen das Reaumur'sche Thermometer bei Nacht bis fast  $5^{\circ}$  unter den Gefrierpunkt sinken sehen) stand das Deluc'sche Fischbein-Hygrometer zwischen 12 und 1 Uhr im Schatten  $32^{\circ}$ . Diese grofse Trockenkeit erhielt sich zu meinem Erstaunen auch dann, wenn wir kurz vorher in leichten Nebel, vorübergehend, gehüllt gewesen waren. Das Hygrometer stieg dann nicht über  $34^{\circ}$ . Die elektrische Spannung der Atmosphäre bot eine sonderbare Erscheinung dar: so lange wir nicht von Nebel umgeben waren, zeigte ein Volta'sches Elektrometer mit einem aufgeschrobenen metallischen Leiter, also 8 Fufs hoch

über dem Felsen, 3 Linien positiver Elektricität. Es war unnöthig die Spitze mit rauchendem Schwamme zu bewaffnen. So wie wir aber in eine Nebelschicht traten, wurde plötzlich die Elektricität negativ, etwa eine Linie, und ging dann abwechselnd während des Nebels vom negativen zum positiven über. Es war also wie ein kleiner, sonst unbemerkbarer Gewitterproceß in den Dunstbläschen, die wahrscheinlich in abgesonderten Schichten gelagert waren.

Von dem Pico de los Ladrillos, auf dem wir standen, geht ein schmaler Felskamm, ganz mit Bimsstein überschüttet, zu der etwas niedrigeren Neben-Kuppe, *Tablahuma*, einem vollkommenen Kegel. Der horizontale Kamm liegt 46 T. niedriger als der Ziegelberg, 34 T. niedriger als *Tablahuma*. Wo das Gestein sichtbar wird, ist es wieder dünngeschichtet, stark einfallend, dem Porphyrschiefer durch seine Absonderung ähnlich. Ich hatte mir zu meiner Reise von dem geschickten Mechaniker Paul in Genf, außer dem ziemlich unvollkommenen Cyanometer, den von Saussure gebrauchten sehr schönen Apparat zur Bestimmung des Siedpunktes auf großen Berghöhen anfertigen lassen. Ich benutzte das *Bouillloire thermoscopique* nicht, wie nur zu oft von neueren Reisenden in Klein-Asien, Persien und der Bucharei geschehen ist, um Höhen nach einer schon 1739 von Le Monnier ausgeführten Methode zu bestimmen (der Fehler eines Fahrenheit'schen Grades in der Bestimmung des beobachteten Siedpunktes kann einen Fehler von 340 Fufs Höhe nach sich ziehen); ich beobachtete vielmehr den Stand des Barometers, die Luft- und Quecksilbertemperatur und den Siedgrad des Wassers so oft ich konnte gleichzeitig, um Thatsachen zur Berichtigung der damals noch so schwankenden Deluc'schen Theorie von dem Siedpunkte zu sammeln. Als der Apparat eben aufgestellt war, entdeckten wir mit Bedauern, daß der Indianer, der das gewöhnliche Feuerzeug trug, die Anhöhe noch nicht erreicht hatte. Glücklicherweise war heller Sonnenschein. Wir wußten, daß

eine wollige, von uns zuerst beschriebene Alpenpflanze aus der Familie der Compositen, eine Pflanze, die erst in 13500 Fufs zu wachsen anfängt, *Culcitium rufescens*, sehr leicht entzündliche, stets trockne Materie (*yesca*) darbietet. Dieser Frailejon von Pichincha ist nicht mit dem gleichnamigen und eben so wolligen Frailejon von Neu-Granada, einer Espeletia, zu verwechseln. Wir schoben das Objectiv aus einem grossen Dollond'schen Fernrohr ab und zündeten die Blattwolle des Culcitiums, das sich mit der Oberhaut wie ein Handschuh abziehen läfst, durch die Sonnenstrahlen an. Das Gefäß mit Schneewasser gefüllt, gab den Siedpunkt zu  $187^{\circ},2$  Fahr., etwas unter  $69^{\circ},0$  R. an. Das Barometer zeigte ganz in der Nähe, auf den Nullpunkt reducirt, 16 Zoll 4,64 Linien (altes französisches Maafs). Professor Poggendorf findet, dafs meine Beobachtungen des Siedpunkts, nach einer auf Gay-Lussac's Versuchen gegründeten Tafel von August, entsprechen 199,4 Par. Linien, nach der auf Dalton's Versuchen gegründeten Tafel von Biot etwa anderthalb Linien mehr, 200,92 Par. Linien (die Quecksilbersäulen immer auf den Gefrierpunkt reducirt). Ich las, durch unmittelbare Beobachtung, auf dem Felskamme, der den Ziegelberg mit der Kuppe Tablahuma verbindet, an meinem Barometer 196,64 Par. Lin. (auf  $0^{\circ}$  reducirt), der Gay-Lussac-August'schen Tafel also näher als der Dalton-Biot'schen; man vergesse nicht, dafs in diesen Beobachtungen ein Grad Fahrenheit schon 4,5 Linien Barometerhöhe entspricht. Wäre den jetzigen Tafeln und den Elasticitäts-Bestimmungen des Wasserdampfs unter  $80^{\circ}$  R. mehr zu trauen, so würde aus diesen Vergleichen folgen, dafs ich den Südpunkt des Schneewassers in einem Gefäß, aus dem, nach Saussure's Vorschrift, die Dämpfe leicht entweichen könnten, doch um einige Bruchtheile zu hoch gefunden habe.

Der feuerspeiende Gipfel Rucupichincha war noch, wie ich schon oben bemerkt, in beträchtlicher Entfernung,

durch eine ungeheure Kluft von uns getrennt. Des Weges unkundig, wäre es unvorsichtig gewesen, da wir nur auf drei Stunden Tageshelle rechnen konnten, den Versuch zu wagen, die Kluft, oder vielmehr das große Becken des *Sienega del Vulcan* zu umgehen. Ein zufälliger Umstand, so unwichtig er auch war, bewog meine Begleiter auf eine sehr baldige Rückkehr zu dringen. Ich war eine Zeit lang allein auf dem Kamm von Tablahuma geblieben, um den Versuch des Siedpunkts zu größerer Befriedigung zu wiederholen. Ermüdung nach zehnstündiger Wanderung zu Fuß auf steilen Wegen, Kälte und dichter Kohlendampf, eine Gluth, über die ich mich, um sie genau zu beobachten, unvorsichtig gebeugt (weil, wie bekannt, in Höhen von nur 15 bis 16 Zoll Luftdruck die Flammen schwer zusammenzuhalten sind) verursachte mir Schwindel und Ohnmacht. Ich habe nie, bei größerer Anstrengung und viele tausend Fuß höher, vorher und nachher etwas Aehnliches erfahren. Der Kohlendampf wirkte gewiss mehr, als die unbeträchtliche Höhe von 2356 T. Meine Begleiter, die auf dem östlichen Abhange standen, erkannten bald den Unfall und eilten mich aufzurichten, und durch etwas Wein zu stärken. Wir stiegen nun durch das Thal von Yuyucha langsam herab, und wurden, auf dem Rückwege, durch den Anblick des vom Monde herrlich erleuchteten Vulkans Cotopaxi erfreut. Unter allen Schneebergen ist es der, welcher (vielleicht wegen seiner vollkommenen Kegelform und wegen des gänzlichen Mangels an Unebenheiten der Oberfläche) am häufigsten ganz wolkenfrei bleibt. Wir gelangten schon um 7 Uhr Abends nach Quito.

Die Gebirgsart des Pichincha ist in der unteren Region von der der oberen, den Bestandtheilen nach wahrscheinlich wenig verschieden, aber das minder feinkörnige Gemenge hat ein verschiedenes Ansehen. Ein Steinbruch (*Cantera*) nahe bei dem Panecillo (Javirac), einer freistehenden rundlichen Kuppe, unter der die Incas einen Stol-

len (Durchgang) nach Turubamba versucht haben, ist geognostisch von vielem Interesse. Das Gestein wird dort von dem Volke *Sandstein* genannt; es ist ungeschichtet, meist grünlichgrau, in einzelnen Massen röthlich und mit Blättchen schwarzen Glimmers sparsam gemengt. Ich hatte es auf der Reise einen feinkörnigen Grünsteinporphyr genannt. Nach Gustav Rose's genauer und mehr wissenschaftlicher Bestimmung ist es ebenfalls ein Doleritgestein voll kleiner Poren. In der Grundmasse liegen weisse Krystalle von Labrador mit deutlich einspringenden Winkeln, und viele schwärzlichgrüne Krystalle von Augit. Hornblende ist nicht darin zu finden. In noch tieferem Niveau habe ich, in dem Boden der Stadt Quito selbst, bei der Kirche San Roque, in einer Ausgrabung von 15 Fufs Tiefe, in einem Thonlager, 8 bis 10 Zoll dicke Streifen von Bimsstein gefunden.

Am Schlufs dieser ersten Expedition nach dem Vulkan Pichincha, mufs ich noch der vielen scharfkantigen Blöcke erwähnen, welche am nordöstlichen Ende des langen Berges in der schönen Grasebene von Ñaquito zerstreut liegen, einer Ebene, welche durch die daselbst 1546 zwischen Gonzalo Pizarro und dem Vice-König Blasco Nuñez Vela gelieferten Schlacht berühmt geworden ist. Die Blöcke von ungeheurer Gröfse, scharfkantig und nicht porös, sind dem pechsteinartigen Gesteine von Guaguapichincha sehr ähnlich. Die Eingebornen nennen sie eine *Reventazon*, ein unbestimmtes Wort, mit dem sie die Folge einer vulkanischen Erschütterung wie auch Ausbruchphänomene bezeichnen. Die Blöcke liegen ziemlich reihenweise hinter einander, aber immer dicht am Fufs des Vulkans. Der Ort heifst Rumpamba. Ich glaube dafs die Blöcke vielleicht bei Erhebung des Berges, durch die Spalte Cundurguachana herabgestofsen worden sind. Sehr auffallend war mir, dafs in derselben Richtung die kleine Hügelkette, welche die Ebene von Ñaquito oder Añaquito östlich begränzt, durch eine Spalte, die

die einen eigenen Namen (Boca de Nayon) führt, durchbrochen ist. Ich finde in meinem Tagebuche die Worte: dieselbe Kraft (Ursache), welche an dem Abhange des Vulkans das enge Thal Cundurguachana aufgerissen hat, wird auch wohl diese Spaltöffnung hervorgebracht haben. Die Boca de Nayon, ein natürliches Thor, führt in einen kleinen Kessel, dessen Boden 840 Fufs tiefer als die Ebenen der Blöcke liegt. Ein wohlhabendes Dorf, Guapulo, dessen schöne Kirche mit Säulen dorischer Ordnung geziert ist, liegt an dem engen Becken. Das Ganze gleicht einer offenen Gangkluft, und man kann sich kaum der Besorgniß erwehren, daß in einem Lande, welches so großen Revolutionen der Erdoberfläche noch immer ausgesetzt ist, die Bergkluft sich einmal schliesen, und Dorf und Kirche mit dem wunderthätigsten aller Heiligen-Bilder von Quito spurlos in Schutt vergraben werde.

---

## II. *Neue Beobachtungen über Erregung und Aufhebung der Passivität im Eisen; von Professor C. F. Schönbein.*

---

In den Heften 2 und 4 der Annalen von 1836 ist von mir der Thatsache erwähnt worden, daß, wenn das eine, durch Glühen angelaufene, Ende eines Eisendrahtes in gewöhnliche Salpetersäure gebracht und hierauf dessen anderes Ende in die gleiche Flüssigkeit getaucht wird, dieses passiv gegen die Säure sich verhalte, vorausgesetzt jedoch, beide Enden reichen in ein und eben dasselbe, mit Säure gefüllte Gefäß. Nach Faraday's und meinen eigenen Beobachtungen entsteht beim Eintauchen des zweiten (natürlichen) Endes ein nur wenige Augenblicke dauernder Strom von der Art, daß das geätzte Ende

zu dem gewöhnlichen wie negativ zu passiv sich verhält. Es werden die Leser der Annalen sich ferner derjenigen meiner Beobachtungen erinnern, welcher gemäß ein als positiver Pol dienender Eisendraht unter gegebenen Umständen passiv ist. Ich war nun begierig zu sehen, ob Eisen auch in den passiven Zustand sich versetzen lasse, wenn die beiden Enden des Drahtes in verschiedene, mit Säure gefüllte, aber durch einen Asbeststreifen mit einander verbundene Gefäße in erwähnter Ordnung eingetaucht werden. Wie kurz dieser Streifen und wie stark von Säure durchdrungen derselbe auch war, nie konnte unter diesen Umständen die Passivität im zweiten Ende hervorgerufen werden. Ich verband die beiden Gefäße durch mit Salpetersäure gefüllte Heber von verschiedener Länge, z. B. von 4" bis zu 2', ohne ein anderes Resultat zu erreichen. Auch bei Anwendung von Platindraht, als Verbindungsmittel beider Gefäße, zeigten sich die gleichen Erscheinungen, wie in den vorigen Fällen. Diente aber ein gewöhnlicher Eisendraht als positiver Pol einer, aus wenigen Paaren bestehenden Bechersäule, und wurde diese mit jenem geschlossen, so trat die Passivität des Eisens ein, mochten die beiden Gefäße durch Asbeststreifen, mit Säure gefüllte Heber, oder durch Platindraht mit einander communiciren.

Merkwürdigerweise werden ganz andere Resultate als die zuerst angeführten erhalten, wenn man die beiden Gefäße durch ein Metall verbindet, welches von der Salpetersäure angegriffen wird, Resultate, welche, wie die Folge zeigen wird, nicht unwichtige Folgerungen zulassen. Um die Thatsachen möglichst klar und kurz darzulegen, mache ich von den auf Taf. I befindlichen Figuren 10 und 11 Gebrauch.

1) In *A* und *B*, Gefäße, Salpetersäure von 1,3 enthaltend, läßt man die beiden Enden eines Messing- oder Kupferdrahtes eintauchen; bringt man hierauf das geglühete Ende *E* eines Eisendrahtes *EF* in *A* und dann

das unveränderte Ende *F* in *B*, so wird *F* passiv. *CPD* kann mit jedem Metall verwechselt werden, das von der Säure angegriffen wird. Auch kann der Theil *P* Platin oder Gold seyn; sind nun die in *A* und *B* eintauchenden Enden *C* und *D* von der Säure angreifbare Metalle, so wird *F* bei seinem Eintauchen immer passiv, vorausgesetzt jedoch, das geglühte Ende *E* werde zuerst in *A* gebracht.

2) Ist *CPD* ein Eisendraht, das Ende *C* thätig, *D* aber passiv, und bringt man in *A* das geglühte Ende *E* eines Eisendrahtes *EF* und hierauf das gewöhnliche Ende *F* in *B*, so wird auch in diesem Falle *F* passiv. Das passive Ende *D* kann auch Platin oder Gold seyn.

3) Ist alles gerade so wie im vorhergehenden Falle, das Ende *E* aber, anstatt geglüht, in seinem gewöhnlichen Zustande wie *F*, und taucht man *E* erst in *A* und *F*, dann in *B*, so wird *F* ebenfalls passiv. Wie viele Eisendrähte man nach der vorgeschriebenen Weise auch eintaucht, alle ihre Enden in *B* werden sich passiv verhalten, während die in *A* eintauchenden activ sind. Mit andern Worten, alle eingetauchten Drähte werden sich gerade so verhalten, wie *CPD*.

4) Ist *CPD* ein Eisendraht, dessen Ende *C* thätig, *D* passiv (durch vorheriges Eintauchen in rauchende Salpetersäure so gemacht), und bringt man in *B* das natürliche Ende *F* eines Eisendrahtes *EF* und dann in *A* das ebenfalls gewöhnliche Ende *E*, so wird in dem gleichen Augenblick, wo *E* in die Säure taucht, nicht nur es selbst, sondern auch *D* activ, und es befinden sich überhaupt unter diesen Umständen alle eintauchenden vier Enden in Thätigkeit. Wie groß auch in den Gefäßen die Anzahl der Drähte seyn mag, ähnlich dem von *CPD*, so werden alle ihre passiven Enden in *B* gleichzeitig mit *D* und *E* thätig, mögen sich die Drähte irgendwo berühren oder nicht.

5) Läßt man die vier Poldrähte von zwei gleichen Bechersäulen (jede etwa aus vier voltaschen Paaren bestehend) in zwei, gewöhnliche Salpetersäure haltende Gefäße in der Art eintauchen, daß der positive Poldraht der einen und der negative Poldraht der andern Säule in ein und dasselbe Gefäß reichen, und bringt nun zuerst das geglühte Ende eines Eisendrahtes in die Säure des einen Gefäßes, und hierauf das andere, d. h. das natürliche Ende des gleichen Drahtes, in die Säure des zweiten Gefäßes, so wird dieses Ende sich passiv verhalten. Merkwürdigerweise tritt unter diesen Umständen die Passivität des Eisens nur dann ein, wenn das gewöhnliche Drahtende aufgebogen in die Säure gebracht wird, und zwar so, daß die Biegung vor dem eigentlichen Ende eintaucht. Wird eine solche Biegung nicht angebracht, so verhält sich das natürliche Ende immer activ. Es ist hierbei natürlich völlig gleichgültig, in welches der beiden Gefäße man zuerst das geglühte Ende des Eisendrahtes tauchen läßt; vorausgesetzt nämlich, die Ströme beider Säulen seyen sich merklich gleich. Im Falle ihrer Ungleichheit also, z. B. bei Anwendung einer größeren Anzahl von voltaschen Elementen für die eine als für die andere Säule, alles übrige sonst gleich, verhalten sich, wie leicht zu erachten, die beiden Gefäße, in welche die Poldrähte tauchen, keinesweges mehr gleich, und es wird das natürliche Ende des Eisendrahtes nur in dem Falle passiv, wenn dessen geglühtes Ende in dasjenige Gefäß reicht, worin sich der positive Poldraht der kräftigeren Säule befindet.

Versuchen wir nun eine Erklärung der angegebenen Thatsachen. Zu diesem Behufe wollen wir zuerst die Frage beantworten, warum das natürliche Ende eines Eisendrahtes nicht passiv werde, wenn das geglühte Ende des gleichen Drahtes in ein anderes Gefäß taucht, als dasjenige, worin sich ersteres Gefäß befindet, beide Gefäße aber durch die leitenden Körper, Asbeststreifen, mit

Säure gefüllte Heber oder Platin verbunden sind. Es ist klar, daß durch derartige Verbindungen beide Gefäße, in Bezug auf Leitung eines elektrischen Stromes überhaupt, in ein einziges verwandelt werden. Indem wir nun von der Annahme ausgehen, daß die Passivität des Eisens immer dadurch hervorgerufen werde, daß ein elektrischer Strom aus dem Metalle in die dasselbe umgebende Salpetersäure trete, oder, um mit Faraday zu reden, daß der Eisendraht die Rolle der Anode spiele, und indem wir ferner annehmen, daß der durch das Eisen gehende Strom von einer bestimmten Stärke seyn muß, wenn er besagte Wirkung hervorbringen soll, so erklärt sich das Nichtpassivwerden des natürlichen Endes des Eisendrahtes unter den angegebenen Umständen, durch die Voraussetzung, daß der bei dem Eintauchen dieses Endes entstehende Strom zu schwach ist, um die Passivität zu erregen. Daß diese Annahme begründet ist, erhellt aus der obigen Angabe, welcher gemäß der Eisendraht wirklich passiv wird, wenn man den Strom einer Säule von nur wenigen voltaschen Elementen zu Hülfe nimmt. An und für sich aber ist der Strom, den der eingetauchte Drahttheil erzeugt, stark genug, um die Passivität hervorrufen zu können, denn bedienen wir uns eines mit Salpetersäure gefüllten Gefäßes *G*, Fig. 11 Taf. I, und tauchen wir zuerst das geglühte Ende *p* eines Eisendrahtes *pn* in die Flüssigkeit ein und lassen das natürliche Ende *n* dahin folgen, so wird bekanntlich *n* passiv, welcher Zustand hervorgerufen wird durch den Strom, dessen Richtung durch die Pfeile bezeichnet ist. Dieser Strom nimmt aber offenbar seinen Ursprung in *p*. Bei Anwendung von zwei, durch leitende Körper mit einander verbundene Gefäße hat nun der in *n* erzeugte Strom einen weiten Weg zu durchlaufen. Ist z. B. diese Verbindung durch einen mit Säure angeetzten Asbeststreifen oder mit Säure gefüllten Heber bewerkstelligt, so muß der Strom durch die Säure beider Gefäße und die zwi-

schen ihnen liegende Flüssigkeit gehen. Nach den neueren Versuchen von Faraday (siehe *Philosophical Magazine*, Vol. VI p. 345 §. 1025) bleibt ein Strom gleich stark, bewege er sich durch eine grössere oder geringere Masse einer leitenden Flüssigkeit; diesem gemäß sollte also der Strom von  $n$  mit ungeschwächter Energie, z. B. durch die Säure des Hebers gehen,  $n$  also passiv werden, was indessen, wie schon bemerkt, nicht der Fall ist. Es scheint daher, daß dieser Strom doch irgendwie geschwächt werde; mit dem Galvanometer habe ich indessen in dieser Beziehung noch keine Vergleichung angestellt. Daß bei Anwendung von Platindraht, als Verbindungsmittel der Gefäße, die Passivität nicht eintritt, erklärt sich leicht; denn aus den Versuchen De la Rive's und Faraday's weiß man, daß die Stärke des Stromes einer schwachen Säule bedeutend vermindert wird, wenn derselbe aus einer Flüssigkeit in Platin einzudringen oder von diesem heraus in die Flüssigkeit zu gehen hat. Der in  $n$  erzeugte Strom hat also zunächst die Säure des einen Gefäßes zu durchlaufen, dann in das Platin einzudringen, von da wieder herauszutreten und die Säure des zweiten Gefäßes zu durchgehen, ehe er wieder bei  $n$  anlangt. Der Verlust des ohnehin schwachen Stromes erklärt sich also in dem vorliegenden Falle zur Gänze. Wir gehen nun zur Erörterung der unter 1 bis 5 angegebenen Thatsachen über. Was nun die unter 1. enthaltene betrifft, so erinnere ich zunächst an die von vorhin erwähnten Naturforschern gemachten Erfahrungen hinsichtlich des Widerstandes, den Metalle einem Strome leisten, wenn dieselben ihm in einer leitenden Flüssigkeit in den Weg treten. Ihren Beobachtungen, und namentlich Faraday's, zufolge, ist dieser Widerstand, also die Verminderung der Stärke des Stromes äußerst gering oder Null, wenn die interponirenden Metalle von der Flüssigkeit, durch welche der Strom geht, angegriffen werden. In dieser chemischen Beziehung der

Metalle zu der den Strom leitenden Flüssigkeit liegt nun auch offenbar die Erklärung der in Rede stehenden Thatsache. Besteht der Verbindungsdraht *CPD* aus einem von der Salpetersäure angreifbaren Metalle, so erfährt der in *F* entstehende Strom von Seite *D* keine Schwächung, und eben so wenig, wenn der Strom aus *C* in die Säure von *A* tritt. Dafs ein Metall genannte Eigenschaften, nämlich die Fähigkeit, den Strom aus der Flüssigkeit aufzunehmen, und das Vermögen, auf die gleiche Flüssigkeit chemisch zu wirken, nicht zufällig in sich vereinigt, sondern dafs das eine Verhalten das andere bedingt, wird um so weniger bezweifelt werden dürfen, als wir bei den verschiedenartigsten Metallen diese beiden Eigenschaften ohne irgend eine Ausnahme antreffen. Wodurch wird nun aber dieser Zusammenhang begründet? Man könnte glauben, dafs z. B. die in dem vorliegenden Falle um das von der Salpetersäure angegriffene Ende *D* sich bildende Nitratlösung einen ungehinderten Uebergang des Stromes aus der Säure in *D* und eine gleiche bei *C* vorhandene Lösung den Wiederaustritt aus diesem in die Flüssigkeit vermittelte. Folgende Thatsache scheint aber zu beweisen, dafs dem nicht so sey. Sind nämlich die Enden *C* und *D* Platin, und versetzt man die in den Gefäfsen sich befindende Salpetersäure z. B. mit Kupfernitrat, so wird nichts destoweniger das natürliche Ende *E* thätig; was nicht der Fall seyn würde, wenn das Kupfernitrat das Eindringen des Stromes in das Platin erleichterte. Ja ich habe sogar gefunden, dafs wenn z. B. *C* und *D* aus Kupfer bestehen, durch absichtliche oder gelegentliche Anhäufung des Nitrates dieses Metalles in der Säure der Gefäfs, der Uebergang des in *F* erzeugten Stromes aus der Säure in *D* und aus *C* in die Säure so sehr gehemmt wird, dafs *F* nicht mehr passiv werden kann; das Kupfer in dieser Beziehung also selbst dem Platin oder irgend einem von der Salpetersäure unangreifbaren Metalle gleich wird. In einer qualitativen Verän-

derung der Salpetersäure, veranlaßt durch die theilweise Auflösung der Metalle in ihr, ist demnach der Zusammenhang oben erwähnter Eigenschaften um so weniger zu suchen, als dadurch die Schwierigkeiten für den Fortgang des Stromes noch vermehrt werden. Ein anderer Umstand ist es noch, der möglicherweise den fraglichen Zusammenhang begründen könnte. Es ist klar, dafs, wenn die Enden *C* und *D* irgend ein von der Salpetersäure angreifbares Metall, z. B. Kupfer oder Messing sind, und das geglühte Ende *E* des Eisendrahtes *EF* in *A* und dann das natürliche Ende *F* in *B* gebracht wird, im Augenblicke des Eintauchens von *F* drei Ströme entstehen. Zwei derselben entspringen an den eintauchenden Enden *C* und *D*, sind continuirlich und bewegen sich in entgegengesetzten Richtungen; der dritte nimmt seinen Ursprung in *F*, dauert nur einen Augenblick, und ist eben derjenige Strom, welcher in *F* die Passivität hervorruft. Derselbe bewegt sich von *F* aus durch die Säure von *B* nach *D* und *C*, und von diesem aus durch die Säure von *A* und das geglühte Ende *E* zurück nach *F*. Die beiden ersten in *C* und *D* entstehenden Gegenströme, in sofern sie an Stärke gleich sind, heben sich allerdings gegenseitig auf; aber es fragt sich dann doch, ob das daraus resultirende dynamisch-elektrische Gleichgewicht in jeder Beziehung der absoluten Abwesenheit einer elektrischen Strömung gleich zu setzen sey, mit anderen Worten: ob Gegenströme nicht die Wirkung haben könnten, den Widerstand entweder gänzlich aufzuheben oder doch wesentlich zu vermindern, dem ein Strom beim Uebertritt aus der Säure in das Metall, wie auch beim Uebergang aus dem Metall in die Säure begegnet. Durch die Annahme einer solchen Wirkung von Gegenströmen würde wenigstens der bestehende Zusammenhang zwischen dem angeführten chemischen und elektrodynamischen Verhalten eines Metalles erklärlich. Im Interesse der Wahr-

heit muß ich jedoch hier einer Thatsache gedenken, welche erwähnter Hypothese nicht ganz günstig zu seyn scheint. Werden vier, mit gewöhnlicher Salpetersäure gefüllte Gefäße so durch Metalldrähte verbunden, daß in das zweite und dritte Gefäß die beiden Enden eines Platindrahtes, in das erste und zweite, wie auch in das dritte und vierte, die Enden von Messingdrähten tauchen, während das erste und vierte Gefäß in keiner metallischen Verbindung stehen, und taucht man nun das glühende Ende eines Eisendrahtes in das erste, das natürliche Ende des gleichen Drahtes in das vierte Gefäß oder umgekehrt, so wird in beiden Fällen das natürliche Ende thätig. Unter den gegebenen Umständen haben wir aber an den Platinenden, wie an den Enden der übrigen Drähte, im Augenblicke der Verbindung der beiden äußersten Gefäße durch das Eisen, zwei Gegenströme erzeugt, durch die in die Säure eintauchenden Messingenden. Es sollte nun, obiger Hypothese zufolge, der durch das Eintauchen des natürlichen Eisendrahtendes hervorgebrachte Strom ohne Widerstand aus der Säure in das Platin, und umgekehrt, treten, wovon aber, wie aus dem Thätigwerden des Eisens erhellt, gerade das Gegentheil geschieht. Es besteht freilich zwischen dem Platin und dem von der Säure angegriffenen Metall immer noch der Unterschied, daß jenes keine selbstthätig elektrische Rolle spielt, sondern nur die anderwärts erzeugten Ströme in sich aufnimmt, während dieses die Quelle zweier Gegenströme ist. Und dieser Unterschied im Zustande beider Metalle könnte möglicherweise doch ein verschiedenes Verhalten derselben begründen in Beziehung auf die Leichtigkeit, mit welcher sie einen Strom aus der sie umgebenden Säure aufnehmen. Ehe ich zur Erörterung der übrigen oben erwähnten Thatsachen übergebe, glaube ich noch des Umstandes erwähnen zu sollen, daß die angreifbaren Enden *C* und *D* nicht gleich tief in der Säure der

Gefäße *A* und *B* stehen, auch nicht aus gleichen Metallen bestehen müssen, wenn unter den bei 1) angegebenen Umständen das natürliche Ende *E* passiv werden soll.

Die unter 2) aufgeführte Thatsache erklärt sich wohl durch Folgendes. In dem Augenblick, wo *F* in *B* eintaucht, durchkreisen die Kette zwei Ströme in gleicher Richtung; der eine in *C* entspringend und durch die Säure nach *E* gehend, der andere in *F* entstehend, von nur augenblicklicher Dauer, und durch die Säure nach *D* gehend. Der letzte Strom würde nun, wie wir vorhin gesehen haben, durch den ihm bei den passiven Enden *D* und *E* begegnenden Widerstand so geschwächt werden, daß er, in *F* wieder angelangt, dieses nicht mehr in den passiven Zustand zu versetzen vermöchte; indem aber der in *C* entstehende Strom sich zu ihm gesellt, erhält er die zur Passivitätserregung nöthige Stärke.

Was nun den unter 3) enthaltenen Fall betrifft, so ist dessen Erklärung leicht, nach den über 1) gemachten Bemerkungen. Der durch das Eintauchen von *F* erzeugte Strom erleidet, indem nur das Ende *D* unthätig ist, offenbar auch nur einen halb so großen Widerstand, als wenn zu gleicher Zeit auch noch *E* passiv wäre, oder, was das Gleiche ist, aus Platin bestände (denn passives Eisen und Platin verhalten sich in dieser Beziehung auf einerlei Weise), der aus diesem Widerstande bei *D* sich ergebende Verlust ist aber nicht so groß, um den Strom unter die für die Passivitätserregung nöthige Stärke herabzubringen. Genau betrachtet, ist dieser dritte Fall, eigentlich ganz gleich mit dem ersten, denn in beiden hat der in *F* entstandene Strom einen und denselben Widerstand, also auch die gleiche Schwächung zu erleiden; im ersten Falle findet nämlich dieser Widerstand an dem geglühten oder passiven Ende *E*, im dritten Falle aber an dem passiven Ende *D* statt, welches *E* vollkommen gleich ist. Auch in Bezug auf Gegenströme läßt sich von dem vorliegenden Falle das Gleiche, was von 1, sagen.

In diesem nehmen dieselben in *C* und *E* ihren Ursprung. Auf einen nicht unwichtigen, bei 3) vorkommenden Umstand muß hier noch aufmerksam gemacht werden. Hat man das Ende *D* nicht durch Glühen, sondern durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure passiv gemacht, so sollte man glauben, daß beim Eintauchen von *F* in *B* das Ende *D* activ würde, denn für den in *F* entstehenden Strom ist *D* die Kathode, oder es verhält sich *D* zu *F* wie negativ zu positiv; da aber *D* nicht activ wird, so folgt hieraus, daß natürliches Eisen zur Erregung seiner Passivität einen schwächeren Strom nöthig hat, als derjenige ist, durch welchen passives Eisen zur chemischen Thätigkeit bestimmt wird. Die Richtigkeit dieser theoretisch nicht unwichtigen Folgerung habe ich übrigens auch durch unmittelbare Versuche ausgemittelt. Wie leicht einzusehen ist, beruht aber gerade auf diesem Umstand die Möglichkeit der Passivirung des natürlichen Eisens durch das passive Metall, oder die Mittheilung der Passivität von Eisendraht zu Eisendraht. Nehmen wir z. B. in dem vorliegenden Falle an, die Kathode *D* würde durch den Strom, welcher in dem natürlichen Ende *F* (der Anode dieses Stromes) die Passivität erregt, thätig gemacht, so müßte nothwendig in dem Augenblicke des Eintretens dieser Thätigkeit an *D* ein Strom entstehen, zu welchem sich nun *F* als Kathode verhielte, d. h. es müßte *F* als solche selbst thätig werden. Das Gleiche läßt sich auch von dem einfachen Falle sagen, wo natürliches Eisen durch voltasche Combination mit passivem Eisen selbst passiv wird. Es sey in Fig. 11 Taf. I *p* das durch Eintauchen in rauchende Salpetersäure passiv gemachte Ende eines Eisendrahtes *pn*, *n* das natürliche und nach *p* in gewöhnliche Salpetersäure eingetauchte Ende des gleichen Drahtes; für den bei *n* entstehenden Strom ist *p* die Kathode. Würde nun der gleiche Strom, der *n* passiv macht, auch das passive *p* zur chemischen Thätigkeit bestimmen, so müßte bei *p*

dadurch ein Strom entstehen, für welchen  $n$  die Kathode wäre, und es würde deshalb auch  $n$  thätig werden. Aus dem Gesagten ergibt sich daher die allgemeine Folge, daß gewöhnliches Eisen durch voltasche Combination mit dem passiven Metall nie in den passiven Zustand versetzt werden könnte, wenn die Erregung und Aufhebung dieses Zustandes durch einen gleichen Strom bewerkstelligt würde. Gehen wir nun zur Würdigung der unter 4) angegebenen Thatsache über. Weshalb in diesem Falle die beiden Enden  $E$  und  $F$  bei ihrem Eintauchen thätig werden, ergibt sich aus folgender Betrachtungsweise. So lange  $F$  allein eintaucht, ist noch keine Strömung möglich, und es befindet sich dieses Ende ganz in dem nämlichen Zustande, in welchem jeder gewöhnliche, in Salpetersäure eintauchende Draht ist. Wird nun auch das andere Ende  $E$  in die Säure von  $A$  eingeführt, so ist klar, daß im Augenblicke seines Eintauchens die beiden in  $F$  und  $C$  entstehenden Ströme eintreten und dasselbe zur Kathode machen; welchem Umstande nun eben sein Thätigwerden zuzuschreiben ist. Was die zu gleicher Zeit stattfindende Activirung des positiven Endes  $D$  betrifft, so wird dieselbe offenbar veranlaßt durch den in  $F$  entstehenden Strom, für welchen  $D$  Kathode ist. Dieser Strom würde nun, wären  $C$  und  $E$  unthätige, z. B. Platin- oder passive Eisenenden, eine so starke Schwächung erleiden, daß er, in  $D$  angelangt, dieses nicht mehr zur chemischen Thätigkeit bestimmen könnte, wie wir dies bei einem früheren Falle gesehen haben. Da aber der Strom ohne Widerstand aus dem thätigen  $C$  in die Säure von  $A$  und von dieser in das thätige  $E$  tritt, so erreicht er  $D$  in einer Stärke, hinreichend, um dasselbe thätig zu machen. Da im vorliegenden Falle auch wieder eine Gegenströmung stattfindet, indem die Ströme von  $C$  und  $E$  in einer entgegengesetzten Richtung sich bewegen, so ließe sich auch hier wieder annehmen, daß durch diesen Umstand der Widerstand bei  $C$  und

*E* aufgehoben würde. Noch muß ich hier der That-  
sache erwähnen, daß *D* auch activ wird, wenn *E* vor  
angestelltem Versuche passiv gemacht worden ist oder  
aus Platin besteht. In diesem Falle würde nun der Strom  
von *F*, wegen des Verlustes, den er unter angegebenen  
Umständen erleidet, nicht mehr zur Activirung von *D*  
hinreichen; dieser Verlust wird aber gedeckt durch den  
in *C* entstehenden Strom, der mit demjenigen von *F* ei-  
nerlei Richtung hat, und für welchem *D* also ebenfalls  
Kathode ist. Die unter 2) angeführte Thatsache bietet  
gerade den entgegengesetzten Fall von dem zuletzt erwäh-  
nten dar; denn wie in jenen zwei Ströme, für welche  
*F* die Anode ist, zur Erregung der Passivität von *F* con-  
curriren, so in diesem für die Activirung von *D*.

Was nun endlich die unter 5) angeführten That-  
sachen betrifft, so scheinen sie mir noch von so räthsel-  
hafter Art zu seyn, daß jetzt eine genügende Erklärung  
derselben vielleicht außer Frage ist. Ich will jedoch ei-  
nige Andeutungen behufs einer solchen versuchen. Die  
oben beschriebene Anordnung beider Säulen ist so, daß  
sie einen geschlossenen Kreis oder Kette bilden. Läßt  
man nun in die beiden mit Salpetersäure gefüllten und  
die Platindrähte aufnehmenden Gefäße die beiden Enden  
eines Metalldrahtes eintauchen, so werden diese Enden  
in keinem elektrischen Gegensatze zu einander stehen;  
denn der Strom der Säulen geht durch die Säure beider  
Gefäße; beide Enden des besagten Drahtes sind gleich-  
zeitig Anoden und Kathoden, also eigentlich keines von  
beiden. Daraus folgt nun, daß der Strom der Säü-  
len keinen Einfluß auf die Enden des Eisendrahtes aus-  
üben kann, und daß die Passivirung des Eisens, unter  
den angegebenen Umständen, einzig und allein dem Strome  
zuzuschreiben ist, der beim Eintauchen des natürlichen  
Endes des Eisendrahtes entsteht. Dieser Strom hat nun  
aber, ehe er wieder in das Eisen zurückkehrt, zu wie-  
derholten Malen von der Salpetersäure in die aus Platin

bestehenden Poldrähte und aus diesen wieder in die Säure zu treten. Ein solcher Ein- und Austritt sollte aber, obigen Erfahrungen gemäß, den Strom so sehr schwächen, daß er unvernünftig wäre, das natürliche Ende des Eisendrahtes passiv zu machen. Nichts destoweniger wird aber dieses Ende passiv, folglich hat auch besagter Strom während seines Kreisens nichts von seiner Energie verloren. Es fragt sich nun, wodurch dann für ihn die bekannten Widerstände aufgehoben worden sind. Ich kann auf diese Frage nur mit der Vermuthung antworten, daß es der Strom der Säule ist, der auf eigene Kosten dem an dem Eisendrahtende entstehenden freien Bahn macht. Daß dieses Drahtende vor dem Versuche aufgebogen werden muß wenn es passiv werden soll, scheint, theilweise wenigstens, seinen Grund in der Verschiedenheit zu haben, welche zwischen einer frischen und alten Oberfläche besteht; denn feilt man die Biegung vor dem Entweichen an, so wird sie activ, gerade so, als wenn man das spitze und frisch abgekneipte Ende eintaucht. Jedoch scheint auch der Grad der Raubigkeit der Oberfläche des Metalles einen Einfluß auszuüben, da, meinen Erfahrungen zufolge, Eisen mit glatter Oberfläche durchschnittlich leichter in den passiven Zustand sich versetzen läßt, als Eisen, das der Säure eine rauhe Oberfläche oder Spitzen darbietet. Ich habe aber Ursache zu glauben, daß selbst frisch gefeiltes und sehr raubes Eisen durch die bei 5) angegebene Weise activ würde, wenn die Zahl der Elemente der beiden Säulen ziemlich groß wäre. Was nun die weitere bei 5) angegebene Thatsache betrifft, daß bei ungleicher Anzahl der Plattenpaare der beiden Säulen nur dann das natürliche Ende des Eisendrahtes passiv wird, wenn das geglühte Ende des letzteren in das Gefäß eintaucht, welches den passiven Poldraht der kräftigen Säule aufnimmt, so findet dieselbe wohl ihre Erklärung in dem Umstande, daß in diesem Falle das geglühte Ende die

Kathode, das natürliche Ende aber die Anode eines Stromes ist, oder daß das natürliche Ende in elektrischer Beziehung in dem nämlichen Zustande sich befindet, in dem ein Eisendraht ist, welcher den positiven Pol einer Säule bildet. Ein solcher aber, wie ich dieß in einer früheren Arbeit schon gezeigt habe, verhält sich gegen Salpetersäure passiv.

Wie interessant nun auch die in dieser Abhandlung besprochenen Thatsachen an und für sich selbst sind, und wie schön sie sich in mehrfacher Beziehung an diejenigen anreihen lassen, von denen in früheren Heften der Annalen die Rede war, so sind sie doch nicht von der Art, um uns zu einer genaueren Einsicht in das so räthselhafte Wesen der Passivität des Eisens zu führen. Was sie indessen aufs Neue beweisen, ist das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen den Erscheinungen von Activität und Passivität des erwähnten Metalles und den elektrischen Strömungen, die in demselben stattfinden.

Schließlich muß ich noch bemerken, daß eine briefliche Mittheilung an Hrn. Faraday, in welcher von oben erwähnten Thatsachen die Rede, und die im Januarhefte des *Philosophical Magazine* abgedruckt ist, durch voranstehende Arbeit wesentlich berichtigt wird; jedoch nicht sowohl in Bezug auf Thatsachen als auf die über dieselben gemachten Bemerkungen.

### III. *Neue Verbindung von Bleioxyd mit Kohlensäure und Wasser.*

Diese kürzlich von v. Bonsdorff entdeckte Verbindung erhält man im Allgemeinen, wenn man Bleioxyd, übergossen mit Wasser, längere Zeit stehen läßt; das Bleioxyd schwillt dabei auf, und zerfällt zu einem, in der Flüssigkeit leicht sich aufschlammenden Stoff. v. B.

erhielt ihn in Form einer Vegetation, bestehend aus Krystallschuppen, als er erstlich eine reine Bleischeibe, aufgehängt in einer Glocke, worin die Luft beständig auf dem Maximo von Feuchtigkeit erhalten wurde, sich suboxydiren liefs. Nachdem dies geschehen, schabte er eine Strecke der Scheibe rein und bedeckte sie mit einer sechs Zoll hohen Lage lufthaltigen destillirten Wassers. Darauf schofs von dieser eine Vegetation an, welche aus dem Hydro-Carbonat bestand. Als dieses zerrieben und auf der suboxydirten Fläche ausgebreitet wurde, schofs von jedem Punkt derselben, durch eine elektro-chemische Wechselwirkung zwischen dem Hydro-Carbonat und dem Suboxyd, eine neue Vegetation an. V. B. fand dieses Salz zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Bleioxyd	86,51	86,94	2
Wasser	3,55	3,78	1
Kohlensäure	9,93	9,28	1

entsprechend der Formel  $\text{PbH} + \text{PbC}$ . Diese Verbindung besitzt nicht die Eigenschaft des Deckens. Dennoch hat man auf dieselbe eine Bleiweißbereitung gegründet (*London Journ. of Arts*, Aug. 1833, p. 21), darin bestehend, daß man, Bleikörner in einem Gefäße mit Wasser so lange herumrollt, bis sie einander zu einem feinen Pulver abgenutzt haben, und hierauf das mit Wasser gemengte Pulver in einem offenen Gefäße freiwillig eintrocknen läßt, wobei das Blei sich oxydirt und kohlensäuert. Vermuthlich wird dabei das zuerst gebildete Hydro-Carbonat auf Kosten der Kohlensäure der Luft allmählig in vollkommen gesättigtes kohlensaures Bleioxyd verwandelt (Berzelius's Jahresbericht, No. 16 p. 146).

IV. *Ueber die Scheidung des Iridiums zum technischen Gebrauch im Großen, aus den Rückständen von der Ausscheidung des Platins in Petersburg; vom Geheimen Bergrath Frick.*

**D**rei Pfund Rückstände von der Ausscheidung des Platins wurden in einem eisernen Mörser möglichst fein gestossen und gesiebt. Es blieben etwa  $1\frac{1}{2}$  Loth grobe, schwarze, metallischglänzende Körner zurück, die so hart waren, daß sie Eindrücke in den gußeisernen Mörser und in die geschmiedete eiserne Mörserkeule machten, ohne sich in Pulver zu verwandeln. Diese groben Körner, die aus Osmiumirid bestehen, wurden zu einer besonderen Bearbeitung zurückgelegt. Das feingeseiebte Pulver wurde auf einem Reibstein von weißem Quarz mit einem eben solchen Läufer und destillirtem Wasser feingerieben, getrocknet und zu der nachfolgenden Arbeit aufbewahrt.

2 Pfund  $30\frac{3}{4}$  Loth des feingeriebenen schwarzen Pulvers wurden mit dem gleichen Gewicht chemisch reinen gepulverten Salpeters gemengt. Das Gemenge wurde in sieben cylindrische Porcellanschmelztiegel vertheilt, wovon jeder 5 Zoll hoch, rund und oben von drei Zoll Durchmesser war. Die Tiegel waren etwas über die Hälfte angefüllt. Ein solcher mit dem Gemenge angefüllter Porcellanschmelztiegel wurde in einen hessischen Schmelztiegel gesetzt, dieser mit einem Deckel zugedeckt und im Schmelzofen mit Holzkohlen langsam angefeuert. Das Feuer muß behutsam regiert werden, damit der Inhalt des Tiegels, wenn er in's Glühen kommt, nicht herauschäumt. Das Schmelzfeuer wird so lange fortgesetzt, bis sich kein Sauerstoffgas mehr aus der schmelzenden Mischung entwickelt, was man leicht daran erkennt, wenn

keine Flamme am Ausgufs des Tiegels vom verbrennenden Kohlenwasserstoffgas der Holzkohlen mehr sichtbar ist. — Der Tiegel mufs alsdann langsam abkühlen, und wird, wenn dies geschieht, bei Seite gestellt.

Wenn alle sieben Porcellanschmelztiegel mit ihrem Inhalt nach einander auf diese Weise abgeschmolzen und erkaltet sind, so wird jeder Porcellantiegel einzeln in einen Porcellannapf mit drei Quart kochenden destillirten Wassers gelegt, und, nachdem der schwarze Inhalt des Tiegels aufgeweicht, mit einem eisernen Spatel möglichst rein herausgekratzt, der Schmelztiegel mit heifsem destillirten Wasser so lange nachgespült, bis sich nichts Schwarzes mehr von seinen inneren Wänden ablöst, und dann fortgeworfen. Auf gleiche Weise wird mit allen sieben Porcellanschmelztiegeln verfahren.

Die in den Porcellannäpfen enthaltene Flüssigkeit mit dem schwarzen Bodensatz wird in zwei grofse Cylindergläser gefüllt, wovon jedes Raum zu 14 Quart destillirten Wassers enthalten mufs. Man sieht danach, dafs in jedes Glas eine gleiche Menge von dem in den Näpfen befindlichen Bodensatz kommt, spült diese mit destillirtem Wasser nach und giefst es zu dem Uebrigen. Der Inhalt der Cylindergläser wird mit einer Glasstange umgerührt, worauf sie mehrere Tage rubig stehen bleiben, bis sich ihr Inhalt so ziemlich geklärt hat. Mit der Fahne einer Schreibfeder wischt man zuweilen den schwarzen Staub, der sich unter der Flüssigkeit an die innere Fläche der Cylindergläser anzuhängen pflegt, behutsam ab.

Hat sich der Inhalt der Cylindergläser nach mehreren Tagen so ziemlich geklärt, so wird die stark nach Osmium riechende Flüssigkeit ab- und in grofse Cylindergläser gegossen, diese werden mit Papier verbunden, mit A bezeichnet, und bei Seite gestellt.

Der schwarze Bodensatz aus beiden grofsen Cylindergläsern wird in ein solches zusammengegossen, das Glas mit lauwarmem destillirten Wasser vollgefüllt, der

Inhalt mit einer Glasstange umgerührt und bei Seite gestellt. Er wird längere Zeit als früher stehen müssen, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat. Wenn dies der Fall ist, wird die ziemlich klare Flüssigkeit in ein anderes Glas abgegossen und mit der Bezeichnung *B* aufbewahrt, der Bodensatz aber in einem Porcellannapf getrocknet. Das gewonnene trockne feingeriebene Pulver wird wiederum mit dem gleichen Gewicht chemisch reinen pulverisirten Salpeters gemengt, in mehrere Porcellanschmelztiegel vertheilt und wie das erste Mal geschmolzen. Aus den erkalteten Schmelztiegeln wird mit reinem, kochendem, destillirtem Wasser und mit Beihülfe der zurückgestellten Flüssigkeit *B* der Inhalt derselben aufgeweicht, losgekratzt, die Schmelztiegel fortgeworfen, die Flüssigkeit mit dem Bodensatz in die zwei grossen Cylindergläser gefüllt, destillirtes Wasser nachgegossen, der Inhalt der Gläser tüchtig umgerührt und ihm dann Zeit zum Klären gelassen.

Die klare Flüssigkeit wird ab- und zu der *A* bezeichneten gegossen, der Bodensatz aber noch einmal mit erwärmtem destillirten Wasser übergossen und umgerührt. Nach dem Klären der Flüssigkeit wird diese abgegossen und aufbewahrt, um beim nächsten Auflösen der geschmolzenen Rückstände wieder, wie früher, verwendet zu werden. Die Rückstände im Glase werden in einen Porcellantiegel getrocknet und zum dritten Male mit dem gleichen Gewicht reinen pulverisirten Salpeters gemengt, und im Porcellanschmelztiegel, wie früher, geschmolzen.

Nach dem Erkalten der Schmelztiegel wird der Inhalt wieder, wie früher, aufgeweicht und ausgessigt. Das erste Aussüßwasser, wird, wie früher, zu *A* gegossen, die folgenden Aussüßwasser aber aufbewahrt, um jederzeit beim Aufweichen der mit Salpeter geschmolzenen Rückstände benutzt zu werden.

Der ausgesüßte schwarze Rückstand wird ganz schwach in einem geräumigen Porcellannapf getrocknet

und mit einer porcellanenen Mörserkeule feingerieben. Er wird hierauf mit einer hinreichenden Menge Salpetersalzsäure, aus zwei Theilen reiner starker Salzsäure und einem Theile reiner starker Salpetersäure, in demselben Porcellannapf übergossen und dieser vorsichtig erhitzt.

Die Flüssigkeit muß fast bis zur Hälfte eindunsten, darf aber nicht zu stark kochen, indem das Ganze sonst durch seinen Kieselgehalt zu einem gallertartigen Stücke coagulirt, wodurch die fernere Bearbeitung sehr erschwert wird. Oftmaliges Umrühren der Flüssigkeit und des Bodensatzes mit einem Porcellanlöffel verhindert, daß sich dieselbe fest an den Boden des Porcellannapfs ansetzt. — Sobald kein merkliches Auflösen mehr stattfindet, wird der Porcellannapf vom Feuer genommen und zum Abkühlen bei Seite gesetzt. Die erhaltene dunkelrothbraune Flüssigkeit, nebst dem schwarzen Bodensatz, wird in einem großen Cylinderglase mit wenigstens zwölf Quart lauwarmen destillirten Wassers verdünnt, tüchtig mit einer Glasstange umgerührt und ihr dann Zeit zum Klären gelassen.

Nach Verlauf von 24 Stunden wird die dunkelbraun gefärbte Auflösung vom Bodensatz ab- und in andere Glasgefäße gegossen, und diese *C* bezeichnet. Der Bodensatz wird nun wiederholt so lange mit lauwarmem destillirten Wasser ausgesüßt, bis dieses nur schwach gelbbraun gefärbt ist. Die Aussüßwasser werden dann zu *C* gegossen, der schwarze Rückstand aber in einem Porcellannapf getrocknet und feingerieben. Der getrocknete feingeriebene Rückstand wird mit dem gleichen Gewicht reinen gepulverten Salpeters gemengt, und, wie schon öfter angegeben, in Porcellanschmelztiegeln dem Schmelzfeuer ausgesetzt. Der Inhalt der Schmelztiegel pflegt aber nun nicht mehr in Fluß zu kommen, doch muß das Glühen so lange fortgesetzt werden, bis sich kein Sauerstoffgas mehr entwickelt. — Der erkaltete Inhalt der Schmelztiegel mit erwärmtem destillirten Was-

ser aufgeweicht und mit solchem ausgesüßt. Die Aussüßwasser werden nicht mehr zu *A* gegossen, sondern besonders aufbewahrt und *D* bezeichnet.

Die Rückstände nach dem Aussüßen werden getrocknet, abermals mit dem gleichen Gewicht reinen gepulverten Salpeters gemengt und wiederum in Porcellanschmelztiegeln geschmolzen, — der Inhalt der Tiegel nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser ausgesüßt, die Aussüßwasser zu *D* gegossen und aufbewahrt, der Rückstand aber, nachdem er im Porcellannapf getrocknet, zum dritten Male mit dem gleichen Gewicht reinen Salpeters geschmolzen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Schmelztiegel, in destillirtem Wasser aufgelöst, ausgesüßt, die Aussüßwasser zu *D*, der schwarze Rückstand aber in einen geräumigen Porcellannapf gegossen, mälsig getrocknet, und, wie oben angegeben, mit Salpetersalzsäure behandelt.

Die saure Auflösung wird, wie früher angegeben, nachdem sie sich geklärt, ab- und zu *C* gegossen. Dasselbe geschieht mit den Aussüßwassern. Der Rückstand wird getrocknet, und nun so lange damit das dreimalige Schmelzen mit dem gleichen Gewicht gepulverten Salpeters, jedesmalige Auslaugen und dann Behandeln mit Salpetersäure fortgesetzt, bis der Rückstand zu unbedeutend ist, um ferner mit Salpeter geschmolzen zu werden. Er wird dann getrocknet und aufbewahrt, um bei neuer Bearbeitung von 3 Pfund Rückständen von der Platinarbeit mit hinzugenommen und verarbeitet zu werden.

---

Nach der Behandlung mit Salpetersalzsäure bemerkt man beim Aussüßen der Rückstände zuweilen zwischen denselben gallertartige, durchscheinende Klümpchen. In diesem Falle werden die Rückstände nicht getrocknet, sondern nur durch Abgießen vom überflüssigen Wasser befreit, in einem eisernen Gefäße mit Liquor kali cau-

stici tüchtig aufgeköcht und nach dem Erkalten mit vielem heissen destillirten Wasser ausgesüßt, dann getrocknet und wieder mit Salpeter geschmolzen.

Die Producte der Arbeit sind nun die Flüssigkeiten *A*, *C* und *D*.

#### Fernere Bearbeitung der Flüssigkeit *A*.

Durch längeres Stehen pflegt sich die Flüssigkeit *A* vollständig zu klären. Sie wird vom Bodensatz abgossen, der letztere ausgesüßt, getrocknet und den Rückständen beim Schmelzen mit Salpeter wiederum zugesetzt.

Die klare Flüssigkeit und die Aussüßwasser werden durch Eindunsten in einer Porcellanab dampf schale etwas concentrirt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wird dieselbe mit reiner Salpetersäure so lange versetzt, bis sie ein wenig sauer ist. Man hüte sich für das Uebersetzen mit Säure, weil sich ein Theil des entstandenen Niederschlags sonst wieder auflöst. Der entstandene voluminöse Niederschlag wird durch Klären und Filtriren abgesondert, mit destillirtem Wasser ausgesüßt, filtrirt, gelinde getrocknet, mit *E* bezeichnet, und einstweilen aufbewahrt.

Die klare goldgelbe Flüssigkeit und die Aussüßwasser werden in eine große gläserne Retorte gefüllt, eine geräumige Vorlage angefügt, und in diese der achte Theil so viel Kalkmilch, aus gebrandtem weissen Marmor und destillirtem Wasser, gegossen, als der Inhalt der Retorte beträgt. Aus der Retorte wird die Hälfte ihres Inhalts in die Vorlage übergetrieben, wobei die Flüssigkeit in der Retorte sieden muß.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Retorte in ein großes Cylinderglas gegossen; er pflegt trübe zu seyn, klärt sich aber nach einigen Tagen. Die klare Flüssig-

keit wird abgessen, der Rückstand filtrirt, ausgesüßt, getrocknet und zu *E* geschüttet.

Die klaren, gelben, chromsaures Kali haltenden Flüssigkeiten werden mit salpetersaurer Quecksilberauflösung zu chromsaurem Quecksilber niedergeschlagen, dieses ausgesüßt, filtrirt, getrocknet und ausgeglüht, und dadurch der Chromgehalt der bearbeiteten Erze gewonnen.

Fällt das chromsaure Quecksilber beim Niederschlagen nicht schön roth, sondern dunkel rothbraun nieder, so ist die Flüssigkeit nicht frei von Osmium gewesen, und dieselbe vor dem Destilliren nicht gehörig neutralisirt worden, oder die Destillation ist nicht bei gehörigem Sieden der Flüssigkeit in der Retorte oder nicht hinreichend bewerkstelligt worden.

Der Inhalt der Vorlage, der stark nach Osmium riecht, wird in ein Cylinderglas gegossen, so lange mit reiner Salzsäure versetzt, bis diese deutlich vorsticht, worauf sich die Flüssigkeit klären muß. Das Klare wird abgessen, der geringe Bodensatz filtrirt, ausgesüßt und fortgeworfen.

In die mit den Aussüßwassern zusammengeessene, klare, wasserhelle Flüssigkeit wird so lange eine reine glatte Zinkstange gehangen, bis die Flüssigkeit, die zuerst eine braune Farbe anzunehmen pflegt, völlig wieder wasserhell geworden ist, und sich nichts Schwarzes mehr niederschlägt. Die völlig klare Flüssigkeit wird dann abgessen und fortgeschüttet, der schwarze Bodensatz aber mit destillirtem Wasser ausgesüßt, filtrirt, getrocknet und als Osmium aufbewahrt.

Die getrockneten, feingeriebenen Niederschläge *E* werden in einen Porcellannapf mit reiner Salzsäure übergossen und im Sandbade digerirt. Sie lösen sich größtentheils auf. Der Inhalt des Napfs wird dann nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser verdünnt und durch Löschpapier filtrirt. Die durchgelaufene grüne, klare Flüssigkeit wird *F* bezeichnet und zurückgestellt. Der im Filter ver-

bleibende Rückstand wird ausgesüßt, mit Liquor kali caustici gemengt und in einem eisernen Gefäße fast bis zum Trockenwerden eingedunstet. Hierauf wird der Rückstand ausgesüßt, filtrirt und getrocknet, und beim Auflösen der mit Salpetersäure geschmolzenen ausgesüßten Rückstände in Salpetersäure diesen mit zugesetzt.

Die Flüssigkeit *F* wird so lange mit Liquor kali caustici versetzt, bis der entstandene Niederschlag größtentheils aufgelöst ist, und die Flüssigkeit die frühere klare, grüne Farbe wieder angenommen hat. Hierauf wird die filtrirte Flüssigkeit in einem Porcellannapf bis zum Sieden erhitzt und eine Zeit lang in dieser Hitze erhalten. Es sondert sich während des Siedens grünes Chromoxyd ab, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Filtriren abgesondert, ausgesüßt und getrocknet wird. Dieses Chromoxyd ist in der Regel nicht rein. Es muß durch Schmelzen mit Salpeter in chromsaures Kali verwandelt, dieses mit salpetersaurem Quecksilber zu chromsaurem Quecksilber niedergeschlagen, ausgesüßt, filtrirt, getrocknet und ausgeglüht werden, wodurch man es als reines Chromoxyd erhält.

#### Fernere Bearbeitung der Flüssigkeit *C*.

Die durch die Behandlung der mit Salpeter geschmolzenen ausgesüßten Rückstände, mit Salpetersalzsäure erhaltenen rothbraunen Auflösungen, mit den gewonnenen Aussüßwassern, werden durch Zusammengiessen möglichst gleichartig gemacht, und dann in mehrere große Cylindergläser vertheilt. In jedes, wenigstens zwölf Quart Auflösung enthaltende Cylinderglas wird zu der braunen Auflösung vier Loth concentrirte Schwefelsäure gegossen, und in jedes Cylinderglas zwei starke glatte Zinkstangen gehangen. Die Zinkstangen werden alle 24 Stunden in der Flüssigkeit abgespült, und der daran haftende Niederschlag durch Aneinanderreiben und Abspülen von beiden Zinkstangen abgespült. — Es bildet sich sehr bald ein

schwarzer Niederschlag auf dem Boden des Cylinderglases. Wenn nach Verlauf von zwei, auch drei Wochen sich kein schwarzer Niederschlag mehr an den Zinkstangen absetzt, wenn die Flüssigkeit klar und kaum schwach gelblich gefärbt ist, wird sie abgegossen, bei Seite gestellt und *G* bezeichnet.

Der schwarze Niederschlag wird filtrirt und getrocknet, mehrmals mit sehr verdünnter Salzsäure digerirt, alsdann ausgesüßt, filtrirt und getrocknet, und als Iridium aufbewahrt. Er muß rein dunkelschwarz aussehen.

Die oben bemerkte Flüssigkeit *G* wird in einem Porcellannapf bis zum Trockenseyn eingedunstet, und der Napf mit seinem Inhalt einem schwachen, aber anhaltenden Rothglühfeuer ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Napfes mit destillirtem Wasser losgeweicht, mit heißem destillirtem Wasser ausgesüßt, einige Male mit schwacher Salzsäure digerirt, wiederum ausgesüßt, filtrirt und getrocknet. Das gewonnene grauschwarze Pulver wird beim Schmelzen der Rückstände mit Salpeter diesen wiederum zugesetzt.

#### Bearbeitung der Flüssigkeit *D*.

Die alkalische Flüssigkeit *D* hat in der Regel eine bräunliche Farbe. Sie läßt beim Sättigen mit reiner Salpetersäure eine Verbindung von schwarzem Iridium- und Osmiumoxyd fallen, welche abgesondert, filtrirt, ausgesüßt, getrocknet und den Rückständen beim Schmelzen mit Salpeter wiederum zugesetzt wird.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Iridium-Osmiumoxyd niedergefallen, wird ganz wie die Flüssigkeit *A* behandelt, nur muß der Inhalt der Retorte fast bis zur Trockne im Sandbade abdestillirt werden. Aus der in der Vorlage enthaltenen Kalkmilch wird noch eine bedeutende Menge Osmium durch das oben angewandte Verfahren erhalten.

Die Rückstände von der Ausscheidung des Platins in Petersburg enthalten nur einen sehr geringen Theil Iridium, höchstens  $3\frac{1}{2}$  Loth auf das Pfund. Der größte Theil des Gehaltes besteht in Osmium, das bei dem angegebenen Verfahren größtentheils verloren geht. — Wünscht man dieses ebenfalls zu gewinnen, so muß das Schmelzen der Rückstände mit Salpeter, statt in einem Porcellanschmelztiegel, in einer Retorte von Porcellan geschehen, deren Hals in einen Ballon mit Kalkmilch geleitet ist, aus welcher das Osmium auf die mehrerwähnte Weise abgeschieden wird. Die vielen Destillationen in Porcellanretorten machen aber die Arbeit im Großen sehr beschwerlich und kostbar.

Das auf dem angegebenen Wege gewonnene schwarze Iridiumoxyd hat eine ungemeine Intensität der Farbe.

Völlig reines Platin, durch Zink niedergeschlagen, giebt nur dann auf Porcellan, mit Schmelzglas versetzt, ein völlig ungefärbtes Glas, wenn das Platin auch nicht ein Minimum von Iridium hält, was übrigens nicht so leicht zu bewerkstelligen ist, als man glauben möchte. — Reines Osmium, durch Zink niedergeschlagen, giebt ebenfalls auf Porcellan, mit Schmelzglas versetzt, ein ungefärbtes Glas. Hält das Platin oder das Osmium aber nur ein Minimum Iridium, so sind die Schmelzgläser davon auf Porcellan grau gefärbt.

V. *Ueber eine Reihe organischer Verbindungen, welche Arsenik als Bestandtheil enthalten; von Dr. G. Bunsen in Cassel.*

Bei der grossen Uebereinstimmung, welche das Arsenik mit dem Stickstoff in seinem chemischen Verhalten darbietet, liegt die Aussicht zur Darstellung organischer Arsenikverbindungen so nahe, dass man sich in der That darüber wundern muss, wie diese Substanz so lange sich einer genaueren Beachtung habe entziehen können. Namentlich würde sich ihre Existenz in dem Destillationsproducte leicht haben vermuthen lassen, das unter dem Namen der Cadet'schen Flüssigkeit schon lange in den Lehrbüchern der Chemie angeführt, aber sehr irrig für eine Verbindung von Essigsäure mit arseniger Säure gehalten worden ist. Der Grund indessen, warum dieses interessante Product noch keiner sorgfältigeren Prüfung unterworfen wurde, dürfte wohl darin zu suchen seyn, dass die Darstellung und Untersuchung desselben theils mit einiger Gefahr, theils mit Beschwerden verbunden ist, die eben nicht unter die Annehmlichkeiten einer chemischen Analyse zu rechnen sind. Dasselbe zeigt nämlich einen so durchdringenden, Ekel erregenden, fast unverilgbaren Geruch, dass man in dem geschlossenen Raume eines Laboratoriums damit zu experimentiren kaum wagen darf, zumal wenn man mit Hektogrammen, oder mit grösseren Quantitäten zu arbeiten sich gezwungen sieht.

Höchst merkwürdig ist es, dass sich unter den Verbindungen, welche die erwähnte Flüssigkeit liefert, eine findet, die, bei einer grossen Auflöslichkeit, und, ungeachtet eines bedeutenden Arsenikgehaltes, doch keine, oder wenigstens nur sehr unbedeutende giftige Eigenschaften zeigt. In diesem unerwarteten Verhalten stellt sich

eine neue Analogie des Arsens mit dem Stickstoff heraus, auf die ich bei Beschreibung jener Substanz noch einmal zurückkommen werde. Als den interessantesten Stoff, welcher dieser Klasse von Körpern zugehört, darf man gewiss eine Verbindung betrachten, die sich, ihrer Zusammensetzungsformel zufolge, als ein polymerischer Alkohol darstellen würde, wenn man sich ihren Arsenikgehalt durch eine gleiche Anzahl Sauerstoffatome ersetzt denkt, und die ich daher mit dem Namen *Alkarsin* bezeichnen werde, gebildet aus den Anfangsbuchstaben von Alkohol und Arsenik, um an den Hauptcharakter, nämlich ihre *empirische* Zusammensetzung, zu erinnern.

### Erste Abtheilung.

Vom Alkarsin, seiner Darstellung, seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung.

Die Untersuchung dieser Substanz ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da sie beim Zutritte der Luft augenblicklich eine Zersetzung erleidet, und sich dabei von selbst entzündet. Noch mehr häufen sich die Schwierigkeiten durch die heftige Einwirkung, welche ihre Dämpfe auf die Respirationsorgane ausüben, weshalb die größte Vorsicht bei den Versuchen erforderlich ist. Diese Umstände mögen es entschuldigen, wenn die befolgte Darstellungsmethode im Nachstehenden etwas ausführlicher beschrieben ist, als es sonst erforderlich seyn würde.

Destillirt man arsenige Säure zu gleichen Theilen mit essigsaurem Kali, so geht bekanntlich mit den Producten eine Flüssigkeit über, die unter dem Namen des Cadet'schen Liquors bekannt ist. Man erhält sie in ziemlich bedeutender Menge, wenn man etwa ein Kilogr. obiger Substanzen in einer Glasretorte sehr langsam bis zum Rothglühen im Sandbade erhitzt. Die in die Vorlage übergegangenen Stoffe lagern sich in drei Schichten ab.

Am Boden befindet sich eine nicht unbeträchtliche Quantität reducirten Arseniks, darüber ein braunes, öartiges Liquidum, welches größtentheils aus Alkarsin und einer anderen Verbindung besteht, von der in der Folge die Rede seyn wird, und obenauf lagert sich eine mehr wässrige Flüssigkeit, die eine Auflösung von Alkarsin in Aceton, Essigsäure und Wasser enthält, worin sich außerdem noch etwas arsenige Säure aufgelöst befindet. Bei der Destillation muß man sich sorgfältig vor dem Einflusse der mit den Gasarten entweichenden Dämpfe verwahren, welche die heftigste Einwirkung auf die Respirationsorgane ausüben, und leicht zu sehr nachtheiligen Zufällen Veranlassung geben können. Sie enthalten indessen kein Arsenikwasserstoffgas, sondern bestehen größtentheils aus Kohlensäure, nebst etwas Grubengase und ölbildendem Gase. Erst nachdem die Retorte erkaltet ist, welche gewöhnlich gegen das Ende der Operation unter dem Einflusse des gebildeten kohlen-sauren Kalis schmilzt, entfernt man die Vorlage, um zu verhindern, daß die an dem erwärmten Halse derselben anhängenden Flüssigkeiten sich an der Luft von selbst entzünden. Man gießt hierauf die wasserhaltige Schicht so viel als möglich von der unteren öartigen ab, und bringt diese letztere in eine Digerirflasche, indem man den Luftzutritt so viel als möglich vermeidet. Da die Retorte gegen das Ende der Operation durchlöchert wird, so habe ich, wiewohl vergeblich, die Destillation in einem Gefäße von Eisenblech vorzunehmen versucht. Man erhält auf diese Weise nur eine sehr geringe Menge von der öartigen Flüssigkeit, und läuft Gefahr, daß der Versuch durch eine den Apparat zertrümmernde Explosion verloren geht, da die bedeutendere Menge des reducirten Arseniks leicht das Ableitungsrohr verstopft. Wenn man die Destillation sehr langsam leitet und die Vorlage in Eis abkühlt, um nicht zu viel Dämpfe mit den ent-

weithenden Gasarten zu verlieren, so kann man aus etwa 500 Grm. arseniger Säure mehr als 150 Grm. der Cadet'schen Flüssigkeit erhalten. Niemals darf man übrigens diese Darstellung anders als im Freien vornehmen, wenn man sich nicht den größten Unbequemlichkeiten aussetzen will. Nachdem man das erhaltene Product zu wiederholten Malen mit Wasser geschüttelt, unterwirft man es, um die letzten Antheile von Essigsäure und arseniger Säure zu entfernen, einer Destillation über Kalihydrat, welche man in einem mit Kohlensäure gefüllten Apparate vornehmen muß, weil sich beim Zutritte von Luft augenblicklich wieder arsenige Säure und andere Producte bilden. Das Ueberfüllen der Flüssigkeit in die Gefäße geschieht am leichtesten mittelst einer Digerirflasche, deren Kork mit einer ausgezogenen und zugeblasenen Spitze versehen ist, die man über dem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefäße abbricht. Ohne diese Vorsichtsmaßregel würde sich die Flüssigkeit, wenn sie nicht mehr mit einer Wasserschicht bedeckt ist, schon beim Uebergießen aus einem Gefäße in das andere von selbst entzünden. Das in der Vorlage befindliche Destillat, welches nun vollkommen von arseniger Säure, Essigsäure und Arsenik befreit ist, erscheint vollkommen farblos, enthält aber noch eine beträchtliche Menge Wasser, welches sich in einzelne Tropfen nach einiger Zeit absondert. Um das Alkarsin von diesem, so wie von einer anderen schwerflüchtigeren, nicht selbstentzündlichen, zugleich mit vorkommenden Arsenikverbindung zu trennen, ist es nöthig, die Flüssigkeit noch einmal über Kalkerde oder Baryterde zu destilliren. Aber nur wenn diese Destillation *bei vollkommenem Ausschlusse* der Luft vorgenommen ist, darf man überzeugt seyn das Alkarsin rein zu erhalten. Ich habe mich dabei des nachstehenden, etwas umständlichen, aber, wie ich glaube, allein zum Zwecke führenden Verfahrens bedient:



Die Kugel *a* eines kleinen, vor der Lampe geblasenen Apparates wurde mit gröblichen Stücken Aetzbaryt angefüllt, und dann die Kugel zu der Spitze *d* ausgezogen. Nachdem die Röhre mit trockenem Wasserstoffgase angefüllt und die andere Spitze *c* zugeschmolzen war, trat die Flüssigkeit, beim Erkalten der erhitzten Kugel *b*, durch die Spitze *d* in die Kugel *a*, deren ausgezogener Theil darauf ebenfalls mit einer Löthrohrflamme verschlossen wurde. Sobald darauf die Luft durch Kochen der Flüssigkeit aus der wieder geöffneten Spitze *c* größtentheils herausgetrieben war, destillirte, nach abermaligem Zuschmelzen von *c*, das reine Alkarsin in dem kühl erhaltenen Raum *b*, ohne weitere Unterstützung von Wärme. Unterbricht man die Operation, wenn die Flüssigkeit zur Hälfte übergegangen ist, und spült man das Destillat mehrere Male in die anfängliche Kugel zurück, so darf man überzeugt seyn, das Alkarsin vollkommen rein zu erhalten. Es kommt jetzt nur noch darauf an, die Flüssigkeit beim Ausschluss der Luft in Glaskügelchen zu füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man die Spitze *d* in einem mit trockner Kohlensäure gefüllten offenen Cylinder mittelst einer Zange. Man hat bei dem Eindringen der Kohlensäure den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs nicht zu befürchten, da derselbe bei dem langsamen Durchströmen durch die rückständige, noch nicht überdestillirte Flüssigkeit in der Kugel *a* vollkommen absorbiert wird. Nachdem man endlich die Röhre mit einem Diamanten bei *e* eingeritzt und mittelst einer Sprengkohle geöffnet hat, lässt man das Alkarsin so schnell als möglich in tarirte Glaskügelchen eintreten. Diese müssen aber vorher mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas gefüllt seyn, weil sonst beim Eintreten des

Alkarsins eine, von einer kleinen Explosion begleiteten Entzündung im Innern der Kugeln stattfindet. Obgleich diese Füllung in sehr kurzer Zeit vollendet war, so zeigte sich doch nur in den ersten drei Kugeln die Flüssigkeit vollkommen wasserhell. In den übrigen hatte sie schon eine schwache Trübung erlitten.

Das auf diese Weise erhaltene Alkarsin zeigt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein vollkommen farbloses, wasserhelles, ätherartiges Liquidum, welches ein sehr bedeutendes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Es ist specifisch schwerer als Wasser, und sinkt darin unter, ohne sich damit zu mischen. Seine Dichtigkeit ist fast  $1\frac{1}{2}$  Mal größer als die dieses Körpers. Durch Vergleichung des Gewichts eines gleichen Volumens Wasser in einem vorher mit Alkarsin angefüllten Glaskügelchen ergab sich dieselbe genau zu 1,462 bei  $15^{\circ}$  C. Der Geruch dieser Substanz ist im höchsten Grade widrig, und erinnert an den des Arsenikwasserstoffgases. Schon in kleinen Mengen reizt er auf das Heftigste zu Thränen, und bringt einen fast unerträglichen, sehr lange anhaltenden Reiz auf der Schleimhaut der Nase hervor. Wenn man sich den Dämpfen längere Zeit aussetzt, so bewirken sie Uebelkeit und Brustbeklemmung. Der Geruch haftet außerordentlich lange an Gegenständen, und ist oft nach Monaten noch bemerkbar, wenn er durch Feuchtigkeit wieder hervorgerufen wird. In kleinen Mengen auf die Haut gebracht, bewirkt das Alkarsin ein heftiges Jucken. Der Geschmack ist dem Geruche ähnlich, und innerlich wirkt es als ein heftiges Gift. Im Wasser ist der Körper kaum etwas auflöslich, ertheilt demselben aber seinen penetranten zwiebelartigen Geruch. Er läßt sich daher auch unter Wasser am leichtesten aufbewahren. In einem offenen Gefäße unter Wasser zieht er sehr langsam Sauerstoff an, und verschwindet fast vollständig, indem er in Verbindungen zerlegt wird, die im Wasser löslich sind.

Aether

Aether sowohl als Alkohol lösen ihn in allen Verhältnissen auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird er aus dem Alkohol wieder unverändert abgeschieden. In Kalihydrat ist er ebenfalls zu einer braunen Flüssigkeit auflöslich. Auch verdünnte Salpetersäure nimmt den Körper auf, und zwar ohne Gasentwicklung, welche erst beim Erhitzen erfolgt. Mit rother, rauchender Salpetersäure zusammengebracht, explodirt er, unter Bildung einer grossen glänzenden Flamme. In Chlorgas entzündet er sich ebenfalls augenblicklich von selbst, und verbrennt mit einer gelbrothen rufsenden Flamme, unter Absatz von Kohle und Bildung von Chlorarsenik und Chlorwasserstoff. Bei freiem Zutritt der Luft oder des Sauerstoffs stösst er dicke weisse Nebel aus, erhitzt sich, und bricht in eine fahle Flamme aus, indem sich Wasser, Kohlensäure und arsenige Säure bilden, welche letztere als ein weisser Rauch entweicht. Die Selbstentzündlichkeit der vollkommen von Wasser befreiten Flüssigkeit ist bei mittlerer Temperatur der Atmosphäre so gross, dass ein zur Erde fallender Tropfen sich entzündet, noch ehe er den Boden erreicht. Eine ganz andere Veränderung erleidet die Flüssigkeit, wenn man sie künstlich so stark abkühlt, dass keine Entzündung eintreten kann, oder wenn man die Luft durch eine kleine Oeffnung sehr langsam Zutreten lässt. Es bildet sich dann arsenige Säure, und eine andere organische Arsenikverbindung, welche fest und im Wasser sehr leicht auflöslich ist. Diesen Stoff, der sehr schön krystallisirt, werde ich in einem späteren Abschnitte beschreiben. Der Körper löst Schwefel in allen Verhältnissen mit rother Farbe auf, und scheidet denselben in strahligen Krystallen beim Erkalten wieder aus. Eben so bildet er mit Phosphor eine opalisirende Auflösung, aus der sich diese Substanz beim Erkalten wieder unverändert absetzt. Jod wird zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der sich ein weisser krystallinischer Körper aussondert, der auf Zusatz

von mehr Jod wieder verschwindet. Brom damit in Berührung gebracht, erhitzt sich bis zur Entzündung, indem ein brauner, flockiger Körper gefällt wird. Kalium erhält sich in der Flüssigkeit mit völlig glänzender Oberfläche. Nach einiger Zeit entwickeln sich jedoch einige Gasblasen, und die Flüssigkeit verdickt sich nach und nach zu einem weissen Magma. Erhitzt man hingegen die Substanz mit Kalium, so findet eine Zersetzung unter Feuererscheinung und mit Explosion statt, indem sich Kohle auszuschcheiden und Arsenikkalium zu bilden scheint. Die Dämpfe der Substanz, in einem Glaskügelchen erhitzt, setzen noch unter der Rothglühhitze Arsenik, aber keine arsenige Säure ab. Die dabei gebildeten Zersetzungsproducte sind wahrscheinlich eigenthümlicher Natur. Der Siedpunkt der Substanz liegt, nach einer Schätzung, in der Nähe von  $+150^{\circ}$  C. Die grosse Entzündlichkeit der Alkarsindämpfe macht eine genauere Bestimmung bei der reinen Substanz unmöglich. Bis zu einer Temperatur von  $-23^{\circ}$  C. bleibt der Körper vollkommen klar und flüssig. Einige Grade darunter gefriert er durch seine ganze Masse zu kleinen, seidenglänzenden, krystallinischen Schüppchen. Mit Sublimatauflösung digerirt, verschwindet er nach und nach unter Bildung eines weissen copiösen Niederschlags, der sich beim Kochen, unter Zurücklassung von Quecksilberchlorür, wieder zu einer Flüssigkeit auflöst, welche beim Erkalten eine eigenthümliche Verbindung in seidenglänzenden, krystallinischen Schüppchen absetzt, die im Wasser ziemlich schwer auflöslich und an der Luft beständig sind. Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul werden, in Berührung mit der Substanz, reducirt.

Die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin sich bildet, beweisen, dass er keinen Stickstoff enthält, und die Abwesenheit von Sauerstoff lässt sich ebenfalls aus dem Verhalten desselben gegen Kalium und aus seiner Zersetzung bei erhöhter Temperatur, so wie namentlich aus

dem später anzuführenden specifischen Gewichte seines Dampfes mit fast gleicher Gewissheit abnehmen. Betrachtet man daher das Alkarsin als eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Arsenik, so bietet seine Elementaranalyse keine Schwierigkeiten dar, indem man die beiden ersteren Stoffe mittelst des Liebig'schen Apparates, und den letzteren aus dem Verluste leicht bestimmen kann. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wird der Wasserstoff und Kohlenstoff zuerst oxydirt, und das Arsenik bleibt größtentheils in Substanz und als Legirung mit Kupfer im Verbrennungsrohr, in Gestalt kleiner glänzender Krystalle, zurück, ohne daß die mindeste Spur in dem vorderen erkalteten Theile der Röhre oder gar in dem Chlorcalciumapparate sich absetzte. Nur ein kleiner Theil pflegt zu arseniger Säure und arsenigsaurem Kupferoxyd verbrannt zu seyn.

Obgleich man wohl kaum einen Zweifel über die Abwesenheit des Sauerstoffs im Alkarsin hegen kann, so schien es mir doch von Interesse, diesen Umstand noch durch eine directe Arsenikbestimmung zu bestätigen. Die Versuche, welche ich in dieser Absicht unternommen, haben zwar zu keinem Resultate geführt, da man bei denselben mit fast unüberwindlichen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Dessen ungeachtet glaube ich ihrer Erwähnung thun zu müssen, weil sie darauf hindeuten, daß der Arsenikgehalt dieser Substanz sich in jener innigeren Vereinigung mit den übrigen Bestandtheilen befindet, welche sich in der Verbindungsweise der sogenannten organischen Stoffe ausspricht. Sie beweisen nämlich, daß sich eine vollständige Oxydation des Arsens nur in der Glühhitze bewerkstelligen läßt. Verbrennt man z. B. die Substanz im Chlorgase, so wird der Arsenikgehalt zwar größtentheils als Chlorarsenik, unter Absatz von Kohle, ausgeschieden, fällt man aber die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, unter Beobachtung der dabei nöthigen Vorsichtsmaßregeln, und verbraucht sie,

so bleibt ein Rückstand, der, obgleich Schwefelwasserstoff darin, kein Arsenik mehr nachweist, doch beim Glühen noch ein beträchtliches Quantum Arsenik liefert. Bei der Verbrennung in einem Gemenge von Chlor und Sauerstoff, welche ohne Ausscheidung von Kohle vor sich geht, findet ein ganz gleiches Verhalten statt. Selbst rauchende Salpetersäure bewirkt keine vollständige Oxydation des Arsens. Ich schloß ein mit Alkarsin gefülltes Glaskügelchen in den einen Schenkel einer, zu einem stumpfen Winkel gebogenen Glasröhre ein, in deren anderen Schenkel sich rothe rauchende Salpetersäure befand. Nachdem das Kügelchen gesprengt, wurde durch eine Neigung der hermetisch verschlossenen Röhre die Salpetersäure mit dem Alkarsin in Berührung gebracht, wobei die Oxydation unter sehr lebhafter Feuererscheinung vor sich ging. Die Röhre wurde darauf unter rauchender Salpetersäure geöffnet, um die gebildeten Gase entweichen zu lassen, und die darin befindliche Flüssigkeit so lange mit Salzsäure im Kochen erhalten, bis die Salpetersäure vollständig zerstört war. Sie lieferte 64,2 Procent Arsenik, enthält aber auch eine namhafte Menge nicht durch Schwefelwasserstoff fällbares Arsenik, in Verbindung mit organischen Substanzen. So auffallend es auf den ersten Blick auch erscheint, daß ein für sich und in seinen unorganischen Verbindungen so leicht oxydirbarer Stoff, wie das Arsenik, in seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der vollständigen Verbrennung so hartnäckig widersteht, so bieten doch auch andere Substanzen ein ganz analoges Verhalten dar. Der Wasserstoff z. B., ein gewiß für sich nicht schwieriger oxydirbarer Körper, als das Arsenik, geht als Bestandtheil in organische Verbindungen ein, die bei ihrer selbst mit Feuererscheinung begleiteten Verbrennung in Chlor oder Sauerstoff, außer Kohlensäure und Wasser, oder Kohle und Chlorwasserstoff, auch noch empyreumatische wasserhaltige Zersetzungsproducte liefern wür-

den. Die Oxydation in der Glühbitze in einem Verbrennungsrohre läßt sich ebenfalls nicht mit Genauigkeit ausführen. Wendet man Kupferoxyd an, so schmilzt das gebildete arsenigsaure Kupferoxyd mit dem Glase zusammen, und bei der Anwendung von chromsaurem Kali entsteht zum Theil in Säuren völlig unauflösliches arseniksaures Chromoxyd. Gemenge von chlorsaurem Kali oder salpetersaurem Natron mit Glaspulver, oder kohlen-saurem Natron, in den verschiedensten Verhältnissen, bewirken entweder eine unvollständige Oxydation oder eine plötzliche, mit heftiger Explosion begleitete Verbrennung. Eine schwere Verletzung des Auges, die ich mir in Folge dieser Versuche zugezogen, hat mich abgehalten diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Bei den nachstehenden, mit dem Liebig'schen Apparate vorgenommenen Bestimmungen des Kohlenstoffs wurde ein Alkarsin von drei verschiedenen Darstellungen benutzt. Dasselbe war in Glaskügelchen mit fast 3 Zoll langen Spitzen gefüllt, die aus dem Grunde jedesmal vor dem Einbringen in das Verbrennungsrohr geöffnet wurden, weil beim Zersprengen derselben leicht eine Explosion entsteht, wenn die Alkarsindämpfe mit erhitzter Luft und erhitztem Kupferoxyd plötzlich in Berührung kommen.

I. Versuch: 1,0215 Grm. Alkarsin gaben 0,831 Grm. Kohlensäure und 0,478 Grm. Wasser, welche 22,495 Proc. Kohlenstoff und 5,191 Proc. Wasserstoff entsprechen.

II. Versuch: 0,723 Grm. Alkarsin lieferten 0,586 Grm. Kohlensäure und 0,375 Grm. Wasser. Demgemäß würde der Stoff 22,411 Proc. Kohlenstoff und 5,755 Proc. Wasserstoff enthalten.

III. Versuch: 1,7545 Grm. der Substanz gaben 1,428 Grm. Kohlensäure und 0,884 Grm. Wasser, oder 22,506 Proc. Kohlenstoff und 5,59 Proc. Wasserstoff.

IV. Versuch: derselbe Versuch mit 1,1217 Grm. wiederholt, gab 0,8604 Grm. Kohlensäure und 0,5257

Wasser, welche 21,209 Proc. Kohle und 5,207 Proc. Wasserstoff entsprechen.

Betrachtet man daher den Verlust als Arsenik, so ergibt sich die Zusammensetzung des Alkarsins in der nachstehenden übersichtlichen Zusammenstellung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	22,50	22,41	22,51	21,21
Wasserstoff	5,19	5,75	5,75	5,21
Arsenik	72,31	71,84	71,74	73,58
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Nimmt man diesen Versuchen zufolge 2 At. Kohlenstoff, 6 At. Wasserstoff und 1 At. Arsenik in der Verbindung an, so erhält man folgende, der gefundenen sehr nahe kommende theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	2 At. = 152,87	23,15
Wasserstoff	6 At. = 37,44	5,67
Arsenik	1 At. = 470,04	71,18
	<hr/> 660,35	<hr/> 100,00.

Bei den Versuchen II und III war die reinste Substanz angewandt, bei Versuch I und IV hingegen eine nicht mit derselben Sorgfalt bereitete. Sieht man daher die Versuche II und III als die richtigsten an, so ergibt sich zwischen dem berechneten und gefundenen Resultate eine Uebereinstimmung, welche bei den Schwierigkeiten, die einer genaueren Analyse entgegenstehen, als genügend betrachtet werden kann. Das Alkarsin ist daher, der gefundenen *empirischen* Formel  $C^2 H^6 As$  zufolge, eine dem Alkohol oder Mercaptan entsprechende Arsenikverbindung, in welcher Sauerstoff oder Schwefel durch Arsenik vertreten wird.

Vergleicht man die gefundene Zusammensetzung des Alkarsins mit der Entstehungsart derselben, so würde es als ein sehr complicirtes Zersetzungsproduct betrachtet werden müssen, wenn man seine Bildung aus einer un-

mittelbaren Einwirkung der arsenigen Säure auf die Essigsäure oder auf den erzeugten Brenzessiggeist abzuleiten versuchte. Dahingegen verschwinden alle Schwierigkeiten, wenn man annimmt, daß die arsenige Säure aus dem wasserfreien essigsauren Salze die Säure auszutreiben sucht, diese sich aber, in Ermangelung des für ihre Existenz nöthigen Wassergehalts, mit Arsenikwasserstoff verbindet, dessen Bildung in der Einwirkung des reducirten Arsens auf das gebildete kohlen saure Kali seinen hinlänglichen Grund findet.

Um das Alkarsin zu bilden, würden alsdann 1 At. wasserfreie Essigsäure 4 At. Arsenikwasserstoff aufnehmen müssen, während sich 3 At. Wasser und 2 At. Arsenik aus der Verbindung ausschieden. Mag diese Ansicht den wirklich von der Natur befolgten Weg bezeichnen, oder mag man sie nur als eine Vorstellungsweise betrachten, so besitzt sie doch immer den Vorzug der größten Einfachheit.

Fände es sich, daß das Alkarsin mit dem Alkohol ebenfalls gleiche *rationelle* Zusammensetzung besäße, so würde man mit großer Wahrscheinlichkeit hoffen dürfen für das Heer von interessanten Stoffen, welche der Alkohol liefert, eben so viele entsprechende Arsenikverbindungen aufzufinden. Die Vergleichung des specifischen Gewichtes des Alkarsindampfes mit dem Dampfe des Alkohols und Mercaptans schien mir daher zunächst von nicht geringem Interesse. Es ist beim Alkarsin unmöglich die Dumas'sche Bestimmungsmethode zu diesem Zwecke in Anwendung zu bringen, indem der geringste Luftzutritt die Resultate völlig unbrauchbar machen würde. Ich habe daher zu dem Gay-Lussac'schen Verfahren meine Zuflucht nehmen müssen, obgleich dasselbe für Flüssigkeiten mit höherem Kochpunkte nicht die Genauigkeit zuläßt, wie jenes. Der Versuch ergab folgende Resultate:

Menge der Flüssigkeit im Glaskügelchen	0,28 Grm.
Temperatur des Dampfes	195°,5 C.
Gemessenes Dampfvolumen bei dieser Temperatur	62,3 C. C.
Barometerstand bei +9° C.	745 Mm.
Quecksilberstand über dem Niveau der Wanne in d. Mefsglocke, b. 195°,5 C.	92,9 Mm.
Nach dem Versuche in der Glocke zurückgebliebenes Luftbläschen, bei 0° und 0,76	0,9 C. C.

Lässt man die Ausdehnung des Mefsgefäßes bei 195°,5 C. unberücksichtigt, indem man sie approximativ gegen die nicht genauer bestimmbare Ausdehnung compensirt, welche durch die Tension der Quecksilberdämpfe bei 195°,5 C. im Dampfvolumen bewirkt wurde, so erhält man als spezifisches Gewicht des Dampfes 6,516 ( $O=1$ ), welches dem durch Summation der Atomgewichte der Bestandtheile gefundenen Aequivalente der Substanz 6,603 so nahe kommt, als man nur immer bei den Schwierigkeiten des Versuches erwarten kann. Da nun nach diesem Versuche die Verdichtung der Bestandtheile mit der im Alkohol nicht übereinstimmt, so schien es mir besonders deshalb von Interesse, auch eine Vergleichung mit dem Mercaptandampfe vornehmen zu können, weil das chemische Verhalten des Alkarsins auf eine größere Analogie mit diesem Körper hinzudeuten scheint. Da Zeise, so viel ich mich erinnere, das spezifische Gewicht des Mercaptangases nicht angiebt, so habe ich dasselbe nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren bestimmt, und in Folge der nachstehenden Angaben, zu 2,11<sup>1)</sup> ( $O=1$ ), also ebenfalls nicht der beim Alkarsin stattfindenden Verdichtung entsprechend, gefunden.

Im Glaskügelchen enthaltene Flüssigkeit	0,029 Grm.
Gemessenes Dampfvolumen, b. +10° C.	25,8 C. C.

1) Nach den Atomenzahlen berechnet würde das spezifische Gewicht 2,0198 betragen müssen.

Barometerstand bei  $+10^{\circ}$  C.

746,5 Mm.

Quecksilberhöhe in der Meßglocke

89 Mm.

Demnach würden sich die Bestandtheile des Alkarsins in einer doppelt so großen Verdichtung befinden als beim Alkohol und Mercaptan. Die Aussicht, dieselbe Uebereinstimmung im chemischen Verhalten dieser Substanzen wiederzufinden, welche sich in ihrer empirischen Zusammensetzungsformel ausspricht, ist daher nicht groß.

Uebersichtlich mögen hier noch die empirischen Formeln dieser drei verwandten Substanzen ihren Platz finden:

$C^2H^6O$  Alkohol

$C^2H^6S$  Mercaptan

$C^2H^6As$  Alkarsin.

Ueberblicken wir endlich zum Schluß die Verhältnisse, unter denen das Alkarsin erzeugt wird, so können wir nicht umhin, mit der Aussicht auf die Entdeckung noch mehrerer hierher gehöriger Substanzen, auch noch die Hoffnung zu verbinden, vielleicht bald auf diesem Wege neue und wichtige Aufschlüsse über die Rolle zu erhalten, welche der Stickstoff in den organischen Verbindungen spielt. Denn kaum dürfte es zu bezweifeln seyn, daß man unter diesen arsenikhaltigen Verbindungen nicht auch solche antreffen sollte, die sich mit entsprechenden stickstoffhaltigen parallelisiren ließen, und die daher ein neues Licht über diesen noch so verwickelten Theil der Wissenschaft werfen würden. Auch die Aussicht, ähnliche Phosphorverbindungen aufzufinden, liegt nicht fern. Die Schwierigkeiten und Unbequemlichkeiten dieser Untersuchungen werden mich nicht abhalten, diesem Gegenstande diejenige Aufmerksamkeit zu widmen, welche seine Wichtigkeit zu verdienen scheint. Zunächst behalte ich mir vor, im folgenden Abschnitte dieser Arbeit eine Substanz abzuhandeln, die aus der directen Einwirkung des Sauerstoffs auf das Alkarsin hervorgeht, und die nicht minder beachtenswerthe Eigenschaften zeigt, als der eben betrachtete Körper.

---

# VI. *Neue Untersuchung über das brennbare Chlorplatin; von W. C. Zeise.*

(Vom Hrn. Verfasser in einem besonderen Abdruck aus den Schriften der Königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften mitgetheilt.)

## §. 1.

Der analytische Theil meiner Untersuchung über die Verbindung des Kaliums und Ammoniums mit dem brennbaren Chlorplatin, welches, wie aus meiner früheren Abhandlung <sup>1)</sup> bekannt, durch Wechselwirkung zwischen Platinchlorid (*Platintvechlorid*) und Alkohol entsteht, führte mich dahin, dieses für eine Verbindung von 2 Grundtheilen Platinchlorür (*Platinforschlorid*) mit 1 Grundtheil Aetherin ( $C^4H^8$ ) anzusehen. Denn obgleich die Kaliumverbindung stets zu wenig Platin für diese Zusammensetzung gegeben hatte, und die Menge des Kohlen- und Wasserstoffs nicht in jedem Versuch so genau, als zu wünschen gewesen wäre, damit übereinstimmte, so war doch die Abweichung nicht so groß, als dafs sie nicht der Schwierigkeit, die theils mit der Darstellung solcher Verbindungen in vollkommener Reinheit, theils mit gewissen Theilen ihrer Zerlegung verbunden ist, hätte zugeschrieben werden können. Hiezu kommt noch, dafs die Ammonium-Verbindung, die theils eher frei von Chlorammonium als die Kalium-Verbindung von Chlorkalium zu erwarten war, und bei welcher die Bestimmung der Platinmenge sich durch blofse Fortbrennung alles Uebrigen bewerkstelligen liefs, das Platin in einem so nahe zu jener Zusammensetzung passenden Verhältnifs (nämlich 56,16 Procent, während die Berechnung 56,35 Pro-

1) S. Ann. Bd. XXI S. 497 und S. 542.

cent liefert) gab, daß es als eine Bestätigung derselben angesehen werden konnte.

Auch fand diese Ansicht Beifall bei anderen Chemikern, namentlich bei Berzelius, welcher, in Uebereinstimmung hiemit, vorschlug, den Namen: *Brennbares Chlorplatin* in den: *Aetherinchlorplatin* zu verwandeln.

Seit einem Paar Jahren indess hat Liebig, der früher, in seinem Bericht von meiner Untersuchung, auch meiner Vorstellung folgte, gesucht eine andere Meinung geltend zu machen, die nämlich, daß das brennbare Chlorplatin Aetherchlorplatin sey, und folglich 1 Gdthl. Sauerstoff und 2 Gdthl. Wasserstoff mehr, als ich annehme, enthalte.

In der Abhandlung, in welcher Liebig diese Meinung ausspricht, giebt er eine Zusammenstellung der Erfahrungen, welche einerseits die Theorie, nach welcher der Aether ein Oxyd eines hypothetischen, aus 4C und 10H bestehenden Radicals (Aethyl von ihm genannt) ist, zu begünstigen, und dagegen die von Andern vertheidigte Lehre, nach welcher sowohl Aether als Alkohol eigenthümliche Verbindungen von Aetherin und Wasser sind, zu schwächen scheinen. Und offenbar ist Liebig zur Betrachtung der Zusammensetzung jener Platinverbindung dadurch zuerst veranlaßt worden, daß sie als eine Aetherverbindung die von ihm vertheidigte Theorie unterstützen würde.

Bei Durchlesung meiner Abhandlung in dieser Rücksicht glaubte nun Liebig seine Meinung in meiner eigenen Arbeit begründet zu sehen, und zwar durch folgende Umstände. Ich selbst, meint er, habe angeführt, daß das sorgsam getrocknete brennbare Chlorplatin, bei einem seine Zersetzung herbeiführenden Wärmegrad, Feuchtigkeit von sich gebe, und er fügt als seine eigene Erfahrung hinzu, daß diese Feuchtigkeit wohl nichts sonder-

- 1) Ueber die Constitution des Aethers und seiner Verbindungen. (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI S. 321.)

lich anders als Wasser sey. Zweitens findet er, durch eine Mittelzahl aus allen von mir gefundenen Quantitäten für jene Verbindung, daß das Hauptresultat der Analyse auf das Genaueste zu der Vorstellung passe, der Stoff enthalte Aether, und daß ich folglich, indem ich den Stoff für eine Aetherinverbindung nahm, meiner eigenen Arbeit einen zu geringen Grad von Genauigkeit beigelegt habe. Endlich erklärt er, daß man nur die Kaliumverbindung rein erhalten könne. Er läßt den Leser in Ungewissheit, ob diese Erklärung sich auf seine eigene Erfahrung gründe; aber daß sie in Verbindung stehe mit dem Umstand, daß die Resultate der Analyse der Ammonium- und der Ammoniak-Verbindung keineswegs mit der von ihm angenommenen Zusammensetzung passen, scheint unzweifelhaft.

## §. 2.

Wie sehr ich mich nun auch geschmeichelt fühlen mochte durch den hohen Grad von experimenteller Genauigkeit, der sonach meiner Arbeit vielleicht beigelegt werden könnte, so wie durch die verbindlichen Aeußerungen Liebig's bei dieser Gelegenheit, so fand ich doch sogleich vielen Grund, an der Richtigkeit seiner Meinung zu zweifeln.

Ich habe nämlich nirgends gesagt, daß das brennbare Chlorplatinkalium nicht im wasserfreien Zustande dargestellt werden könne. In der deutschen Uebersetzung meiner lateinischen Abhandlung in Poggendorff's Annalen findet sich zwar bei einem Uebersetzungsfehler eine Stelle, welche, außer Zusammenhang mit dem Uebrigen gelesen, so verstanden werden kann, welche aber, in Verbindung sowohl mit dem Vorhergehenden als mit dem Nachfolgenden, sich leicht als ein Fehler erkennen läßt, da ich in demselben Paragraph ausdrücklich sage, daß das wohl getrocknete Salz bei der Zersetzung durch Hitze mir niemals eine Spur von Feuchtigkeit gegeben habe <sup>1)</sup>.

1) Der Uebersetzungsfehler besteht darin, daß die Worte: *ut non dubitarem* durch: *daß ich nicht zweifle*, gegeben sind.

Anlangend das durch die Mittelzahlen erhaltene Resultat der Analyse, so ist dies hier, bei näherer Betrachtung, bei weitem nicht so entscheidend, als es auf dem ersten Blick erscheinen kann, da einige der addirten Größen zu sehr in gleichem Grade differiren, um wahrscheinlich, und folglich im gleichen Grade zur Rechnung anwendbar zu erscheinen. Dafs ich desungeachtet dieselben anführte, geschah besonders darum, um nicht die wechselnde Beschaffenheit des damals von mir in Untersuchung genommenen Products zu verdecken.

Nächst dem ist zu bemerken, dafs Liebig den Umstand nicht in Betracht gezogen, dafs sowohl die gefundene Chlormenge als die Kaliummenge aufs Beste mit dem von mir angenommenen Zusammensetzungsverhältnifs übereinstimmt, und dafs dafür die erhaltene Menge Platin offenbar zu gering ist, folglich das Resultat weniger für seine als für meine Theorie spricht. Endlich aber und vornehmlich sollte sicher der Umstand, dafs sowohl die Ammonium- als die Ammoniakverbindung beides, das Platin und das Chlor, in einem Mengenverhältnifs gab, welches nur mit der von mir angenommenen Zusammensetzung übereinstimmt, nicht übersehen worden seyn, besonders da alle Versuche über denselben Gegenstand hier nur höchst unbedeutend abweichende Resultate gaben, und folglich um so viel mehr die Annahme begründeten, dafs nur diese Verbindungen im gehörig reinen Zustand waren.

Ungeachtet also die von Liebig angenommene Theorie von der Zusammensetzung des brennbaren Chlorplatin sicher im Mindesten nicht besser begründet ist als die von mir erwählte, so wird doch jetzt dieser Stoff in den meisten chemischen Lehrbüchern als eine Aetherverbindung abgehandelt. Theils mit Rücksicht hierauf, habe ich es für der Mühe werth gehalten, diesen Gegenstand einer neuen Experimentaluntersuchung zu unterwerfen, in Hoffnung einen entscheidenden Grund für die eine oder andere Meinung zu erhalten, und dies um so mehr, als

man mit Recht annehmen darf, daß die Kenntniß der Natur dieser Verbindung von Bedeutung sey für die Lehre von der Zusammensetzungsweise verschiedener anderer, theils sehr wichtiger Stoffe. Durch Liebig's Entdeckung des Aldehyds, welches bekanntlich bei Einwirkung von Chlor auf verdünnten Alkohol entsteht, schien diese Untersuchung noch von anderer Seite an Interesse zu gewinnen; denn es wurde nun wahrscheinlich, daß die Bildung des brennbaren Chlorplatins von der Bildung des Aldehyds begleitet werde, und daß Alles dieses zur Einsicht in die Entstehungsweise der Platinverbindung führen könne. Besonders mit Rücksicht auf diese beiden Punkte habe ich die folgende Reihe von Versuchen angestellt.

### §. 3.

Durch Erhitzung einer Portion brennbaren Chlorplatin-Kaliums im Oelbade erfuhr ich, daß der nächste Theil am Glase anfang sich zu schwärzen, wenn das Oel einer Temperatur von  $181^{\circ}$  C. nahe war; erst bei einem bedeutend höheren Wärmegrad gab es deutlich den Geruch nach Salzsäure aus.

Darauf trocknete ich 2,842 Grm. des sehr sorgfältig dargestellten und zuvor gehörig zerriebenen Salzes, und zwar in einer kleinen Tubulat-Retorte, welche sich in einem Oelbade von einer beständig zwischen  $160^{\circ}$  und  $168^{\circ}$  C. bleibenden Temperatur befand, mittelst eines durch Chlorcalcium getrockneten und durch eine Pumpe mehr als hinreichend lange darüber fortgeführten Luftstroms. Das Gewicht des Salzes betrug nun 2,705 Grm. Nachdem es hierauf abermals eine hinlängliche Zeit denselben Umständen ausgesetzt worden, nur so, daß dieß Mal der Hals der Retorte in Verbindung gesetzt war mit einem kleinen Vorstofs, bestehend zum größten Theil aus einer ziemlich engen, vier bis sechs Zoll langen Röhre und daran sitzender kleiner Vorlage, letztere verbunden mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre, aus dem

ein Leitungsrohr in Quecksilber führte, wurde der Tubus der Retorte schnell mit einem Glasstöpsel verschlossen und der Bauch derselben über offnem Feuer einer langsam bis zum lebhaften Glühen der Masse steigenden Hitze ausgesetzt, und zugleich, sowohl der Vorstofs als die Vorlage, öfter durch Aether abgekühlt.

Weder bei dieser Arbeit noch nach derselben zeigte sich an irgend einer Stelle des Apparats die geringste Spur von Feuchtigkeit, ehe die atmosphärische Luft beim Auseinandernehmen des Apparats Zutritt zu dem darin befindlichen Salzsäuregas bekam.

Wenn also Liebig Feuchtigkeit bekam, als er das brennbare Chlorplatin einer dessen Zersetzung bewirkenden Hitze aussetzte, so mochte dies davon herrühren, daß entweder das Salz nicht gehörig getrocknet war, oder daß das entstandene Salzsäuregas bei seinem Versuch feuchte atmosphärische Luft in dem Apparat angetroffen hatte.

#### §. 4.

Jener Versuch giebt auf 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,820 Th. Wasser; allein da das Salz im pulverförmigen Zustand abgewogen war, damit es, in diesem angewandt, desto sicherer von allem Krystallwasser befreit werden könnte, so ist zu vermuthen, daß die Wassermenge ein wenig zu groß gefunden wurde. Aus den hieher gehörigen Versuchen meiner früheren Arbeit zog ich den Schluß, daß das lufttrockne Salz aus einem Atome wasserfreien Salzes bestehe, betrachtet als eine Aetherinverbindung und 2 Atomen Wasser. Der Rechnung zufolge sollten hienach 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,625 gegeben haben. Wiewohl also mehre Versuche über diesen Gegenstand fast überflüssig genannt werden könnten, so habe ich doch gelegentlich (nämlich beim Trocknen verschiedener Portionen Salz für andere Versuche) noch folgende angestellt:

A. 1,3475 Grm. lufttrocknen Salzes, welches in ei-

nem Sandbade von etwa  $115^{\circ}$  C. unter die Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure gebracht, und darauf 24 Stunden lang im luftleeren Raum stehen gelassen worden war, gab 1,2845 Grm. Diefs giebt auf 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,675 Th. Wasser.

*B.* 2,42 Grm. Salz, welches in einem Sandbade von  $165^{\circ}$  C. nur zwei Stunden lang mit Schwefelsäure im Vacuo erhalten worden, wog 2,309 Grm., und diefs Gewicht blieb ganz unverändert, als das Salz auf's Neue in einem Sandbade von ungefähr derselben Temperatur 20 Stunden lang mit Schwefelsäure im Vacuo stehen gelassen wurde. Auf 100 Th. lufttrocknen Salzes giebt dieser Versuch 4,587 Th. Wasser.

*C.* 1,794 Grm. Salz, in besonders gut angeschossenen und grossen Krystallen, gab bei demselben Verfahren nach zwei Stunden 1,708 Grm., und nach abermaliger Erwärmung und Hinstellung auf 24 Stunden in den trocknen luftleeren Raum war diefs Gewicht ganz unverändert geblieben. Hier haben wir auf 100 Th. lufttrocknen Salzes 4,794 Th. Wasser.

Diese Mengen: 4,820; 4,675; 4,587; 4,794, in Summa 18,876, geben als Mittelzahl 4,719.

Das Salz, als eine Aetherinverbindung betrachtet, enthält demnach im krystallisirten Zustande zwei Atome Wasser, folglich genau die Menge, mit der das Aetherin in demselben Alkohol geben würde.

### §. 5.

Ich will nun zu dem wichtigsten Theil dieser experimentellen Revision übergehen, nämlich zur quantitativen Bestimmung des Platins, welches jedenfalls mehr als die Hälfte der Kaliverbindung ausmacht. Da ich, wie oben erwähnt, Grund hatte anzunehmen, dafs die etwas grossen Unterschiede bei meiner Untersuchung vornehmlich der wechselnden Beschaffenheit des Salzes zugeschrieben werden mufsten, und namentlich einer Einmischung von mehr oder weniger Chlorkalium, so wandte ich

ich nun bei dessen Bereitung alle mögliche Sorgfalt an, um einige Portionen in vollkommen reinem Zustand zu erhalten <sup>1)</sup>).

*A.* 1,2845 Grm. vollkommen reinen Salzes im wasserfreien Zustande wurde mit einer passenden Menge wasserfreien kohlen-sauren Natrons in einem Platintiegel verbrannt. Darauf wurde die Masse mit Wasser ausgelaugt. Als jede Spur vom Chlorid abgeschieden war, wurde das Platin, welches nun nicht die geringste Spur von alkalischer Reaction auf geröthetes Lackmuspapier mehr zeigte, gehörig durchgeglüht. Der noch heiße Tiegel wurde im Vacuo über Schwefelsäure erkalten gelassen und nun erst gewägt. Das Gewicht des Platins war 0,680 Grm., welches auf 100 Th. wasserfreien Salzes giebt:

Platin: 52,939.

*B.* In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich angeführt, daß das Salz, bei Verbrennung für sich, stets etwas unzersetztes Chlorplatin gebe. Später habe ich aber gefunden, daß man dies verhüten

- 1) Bei Darstellung dieser Verbindung behufs einer genauen Untersuchung, hat man unter andern zu vermeiden die Einnengung von *a*) Chlorkalium, *b*) von gewöhnlichem Platinchlorürkalium, und *c*) von dem schwarzen Körper, welcher sich bildet, theils beim Stehenlassen einer säurefreien Auflösung, theils bei längerer Erwärmung des trocknen Salzes, hauptsächlich beim Zutritt der Luft. Die beiden letzteren verrathen sich leicht: das Platinchlorür-Kalium durch eine röthliche, der pulverförmige Stoff durch eine schwärzliche Farbe. Das Doppelchlorür kann durch Alkohol abgeschieden werden, worin es bekanntlich unlöslich ist, der schwarze Stoff durch bloße Auflösung in Wasser; will man aber vollkommen sicher seyn, daß das Salz beim Abdampfen der Auflösung über Schwefelsäure im Vacuo nicht abermals damit verunreinigt werde, so kann man etwas Salzsäure hinzusetzen. Von dieser lassen sich die Krystalle leicht befreien durch gehöriges Auswaschen, oder, für einige Versuche, durch kurzdauerndes Stehenlassen über Kalk. Die vollständige Abscheidung des ungebundenen Chlorkaliums kann nur durch mehrmals wiederholtes Umkrystallisiren erreicht werden.

kann, wenn man dafür sorgt, daß die Wärme anfangs nur sehr langsam steigt, und dabei den Tiegel ziemlich gut zugedeckt erhält. Dies rührt unzweifelhaft davon her, daß der bei der Erhitzung erzeugte Kohlenwasserstoff auf diese Weise Gelegenheit bekommt, gehörig auf das Chlorid einzuwirken.

Uebereinstimmend hiemit bestimmte ich bei einem anderen Versuch die Platinmenge mittelst Zersetzung einer Portion wasserfreien Salzes durch Brennung für sich, schied dann durch gehöriges Auslaugen mit Wasser das Chlorkalium davon ab, und glühte endlich das Platin gehörig unter Zutritt der Luft, um die möglicherweise eingemengte Kohle fortzuschaffen. 1,535 Grm. wasserfreien Salzes gaben auf diese Weise 0,812 Grm. Platin, also auf 100 Th. Salz

Platin: 52,90.

Die Mittelzahl aus diesen so gut übereinstimmenden Mengen ist 52,919, oder sehr nahe 53.

Wäre das brennbare Chlorplatin, wie Liebig annimmt, eine Aetherverbindung, und folglich dessen Atomenzahl 4752,527, so würde es nur 51,89 Procent Platin gegeben haben; ist es aber, wie ich schon aus meinen früheren Versuchen schloß, eine Aetherinverbindung, ist folglich seine Atomenzahl 4640,0484, so müßte es 53,15 geben. Schon hieraus leuchtet ein, daß von diesen zwei Theorien die letztere die richtigere ist.

#### §. 6.

Bei meiner früheren Untersuchung habe ich stets das durch Brennung mit kohlensaurem Kali erhaltene und darauf abgewaschene Platin mit Salpetersäure behandelt. Wie wichtig es war das Chlorkalium vor dieser Behandlung fortzuschaffen, ist leicht begreiflich, und das habe ich auch beobachtet. Aber daß sich selbst dann möglicherweise eine Spur von Platin auflösen könne, fiel mir erst später ein. Als ich nun diese Behandlungsweise wieder bei einem Versuch anwandte, um eine etwa anhängende Spur von Kali fortzuschaffen, und dabei nur 52,831

Procent Kali erhielt (nämlich 1,353 Grm. Platin aus 2,561 Grm. wasserfreien Salzes), so prüfte ich die salpetersaure Flüssigkeit auf passende Weise mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammonium. Dabei erhielt ich eine nicht gerade unbedeutende Spur von Schwefelplatin, indem nämlich die Flüssigkeit nicht blofs gefärbt wurde, sondern beim Stehenlassen auch einen bräunlichen Niederschlag gab. Die geringere Menge bei meinen früheren Versuchen kann also auch zum Theil diesem Umstande zugeschrieben werden.

## §. 7.

Um bei dieser Gelegenheit auch die Chlormenge zu bestimmen, sammelte ich bei jenem Versuch die, nach Brennung mit einer hinreichenden Menge vollkommen reinen kohlsauren Natrons, durch Auswaschung erhaltene Flüssigkeit, übersättigte sie mit Salpetersäure, fällte mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmte das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers in geschmolzenem Zustand. Die 2,561 Grm. wasserfreien Salzes gaben 2,966 geschmolzenen Chlorsilbers, was auf 100 Th. wasserfreien Salzes macht Chlor: 28,6393.

Nach Liebig's Theorie sollte man nur erhalten 27,933 Procent Chlor; nach der von mir angenommenen Zusammensetzung aber 28,6193, also aufs Genaueste die bei jenem Versuch gefundene Menge.

## §. 8.

Bei zwei Versuchen bestimmte ich, mit Rücksicht auf die Menge des Chlorkaliums, das Gewicht des Rückstands, nachdem das Salz auf die schon erwähnte Weise für sich und zuletzt unter Zutritt der Luft so lange gebrannt worden war, daß so gut wie keine Kohle zurückgeblieben seyn konnte. Aber dabei muß sorgfältig eine zu starke Hitze vermieden werden, denn diese führt leicht durch Verdunstung von Chlorkalium einen Verlust mit sich.

Diese 1,535 Grm. wasserfreien Salzes gaben bei einem solchen Verfahren (wobei indess die Hitze einen

Augenblick so stark war, daß sich eine Spur von Dampf in dem Tiegel zeigte als der Deckel abgehoben wurde) als Rückstand 1,122 Grm. Dies macht für 100 Th. wasserfreien Salzes 73,095 Th.

Bei einem anderen Versuch, bei dem die Hitze besser abgepaßt wurde, hinterließen 1,708 Grm. wasserfreien Salzes 1,251 Grm., welches giebt auf 100 Th. brennbaren Chlorplatins:

Platin + Chlorkalium = 73,2435.

Wäre Liebig's Meinung richtig, so hätte ich nur 71,51 Procent erhalten sollen; nach der von mir angenommenen Zusammensetzung dagegen hätte der Rückstand 73,255 wiegen müssen, also so gut wie genau so viel als der Versuch ergab. Da mir nun wohl die Methode zu wenig geben konnte (nämlich bei Anwendung einer zu starken Hitze), keineswegs aber zu viel, so ist auch dieses Resultat ein entscheidender Beweis *gegen* Liebig's Theorie und *für* meine.

Wenn man von diesem Rückstand die 52,90 Th. Platin abzieht, welche, wie oben erwähnt, bei diesem Versuch erhalten wurden, so bekommen wir auf 100 Th. des Salzes 20,195 Th. Chlorkalium. Ist das Salz Aetherin-Chlorplatin, so ergiebt die Rechnung 20,1, also so gut wie genau die gefundene Menge.

Die Mittelzahl der gefundenen Menge Platin, nämlich 52,919, hinzugefügt zu der gefundenen Menge Chlorkalium (20,195), und noch dazu gelegt die Menge Chlor, welche das Platin in Chlorür verwandelt (nämlich 19,00), macht 92,114. Zieht man diese Zahl von 100 ab, so erhält man 7,886 als Gewicht für das, was entweder Aether oder Aetherin im Salze ist. Wäre es aber Aether, so müßte der Unterschied zwischen 100 Th. Salz und der Summe des darin gefundenen Platinchlorürs und Chlorkalium 9,85 ausmachen; ist es dagegen Aetherin, so darf er sich nur auf 7,6758 belaufen. Hier ist also noch eine entscheidende Thatsache *gegen* Liebig's und *für* meine Theorie.

## §. 9.

Obgleich es nach allem Angeführten fast überflüssig war, neue Versuche über die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs anzustellen, so habe ich doch nicht unterlassen wollen, damit die Analyse zu vervollständigen.

Bei meiner früheren Arbeit hatte ich, wie schon in meiner Abhandlung darüber angeführt ist, bei der Verbrennung des Salzes mittelst Kupferoxyd gewöhnlich mehr oder weniger brennbare Luft erhalten, was die Bestimmung des Kohlenstoffs mehr oder minder unsicher machte. Auch bestimmte ich die Kohlensäure stets dem Maasse nach. Bei gegenwärtiger Arbeit habe ich sie geradezu in Kalilauge geleitet, und bei Anwendung einer hinreichend langen Vorderlage von Oxyd, die zuerst gehörig langsam erhitzt wurde, habe ich stets die Entstehung von brennbarer Luft verhütet.

Auch habe ich das bei der Verbrennung gebildete Wasser vollkommen frei von Chlor oder Salzsäure bekommen, indem ich einen passenden Theil der äußersten Strecke der Vorderladung in einer Temperatur unter vollem Glühen erhielt; und folglich hielt sie die Säure oder das Chlor zurück, welche erzeugt seyn konnten, wo die Hitze den zur vollständigen Verbrennung nöthigen Grad besaß. Und ich habe mich dabei überzeugt, daß wenn eine Verbrennung von Chlorverbindungen (wie mehrere Chemiker geäußert haben) mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist, diese sich doch, wenigstens bei gegenwärtiger Zusammensetzung, recht wohl überwinden lassen. Nur scheint es äußerst schwierig zu seyn, jede Spur von ausgeschiedener Kohle verbrennt zu erhalten, was vermuthlich darin seinen Grund hat, daß das erzeugte Chlorkupfer eine Portion Oxyd an der gehörigen Wirkung hindert. Doch habe ich jetzt bei Anwendung des Oxyds in sehr großem Verhältniß (etwa 70 Mal mehr als der Berechnung nach zur vollständigen Verbrennung erfordert wird), und beim Gebrauche einer ziem-

lich engen Verbrennungsröhre, diesen Uebelstand so weit beseitigt, daß er ohne den geringsten Einfluß ist. Die etwanige Verstopfung der engen Röhre, welche für das Ausaugen ein Hinderniß seyn könnte, habe ich vermieden durch einen durch die Ladung gehenden oxydirten dünnen Kupferdraht. Die Probe für die Dichtigkeit des Apparats zu dem Versuch, so wie das Ausaugen, wurde mit Hülfe eines in Quecksilber getauchten, mit dem Apparat verbundenen Cylinders bewirkt. Bei Anwendung dieses, versehen mit einem Leitungsrohr, habe ich während der Arbeit das, in Folge der im Apparat befindlichen atmosphärischen Luft, sich entwickelnde Gas auffangen und prüfen gekonnt. Diese Vorrichtung hat überdies den Vortheil, daß man das Ausaugen so lange fortsetzen kann, als es dauern soll; denn um es zu wiederholen, wenn der gehobene Cylinder nahe ganz aus dem Quecksilber gezogen ist, braucht man nur, versteht sich während des Hebens, die mit einem Pfropf verschlossene Leitungsröhre zu öffnen, den Cylinder zu senken und ihn nun wieder zu heben.

Um die Menge des Wasserstoffs mit möglichster Genauigkeit zu erhalten, habe ich unter andern angewandt eine an der Mündung ausgezogene und herabgebogene Verbrennungsröhre, verbunden allein durch Kautschuck mit dem Wassersammler.

#### §. 10.

*A.* 2,052 Grm. wasserfreien brennbaren Chlorplatin-Kaliums gaben 0,470 Grm. Kohlensäure und 0,193 Grm. Wasser. Diefs macht auf 100 Th. des Salzes:

$$\text{Kohlenstoff} = 6,3333$$

$$\text{Wasserstoff} = 1,0445.$$

*B.* 2,237 Grm. desselben wasserfreien Salzes gaben 0,523 Kohlensäure und 0,221 Grm. Wasser. Diefs macht auf 100 Th. Salz:

$$\text{Kohlenstoff} = 6,4647$$

$$\text{Wasserstoff} = 1,0971.$$

Als Mittelzahl haben wir also für 100 Th. wasserfreien brennbaren Chlorplatins:

Kohlenstoff = 6,4000

Wasserstoff = 1,0708.

Ist das Salz eine Aetherin-Verbindung, so giebt die Rechnung:

Kohlenstoff = 6,5892

Wasserstoff = 1,0758.

Folglich Quantitäten, die ganz gut mit den gefundenen übereinstimmen.

### §. 11.

Das Hauptresultat der Analyse ist also, dafs 100 Th. vom wasserfreien brennbaren Chlorplatin bestehen aus:

Platin = 52,919

Kalium = 10,610

Chlor = 28,640

Kohlenstoff = 6,400

Wasserstoff = 1,0708

---

99,6398.

Der Verlust beläuft sich also nicht auf 0,5 Proc.

Erwägt man nun, dafs, wenn das gehörig getrocknete brennbare Chlorplatinkalium eine Verbindung ist von:

2 At. Platin = 2466,5200

1 - Kalium = 489,9160

6 - Chlor = 1327,3500

4 - Kohlenstoff = 305,7440

8 - Wasserstoff = 49,9184

und folglich dessen Atomenzahl 4640,0484, wir für 100 Th. erhalten:

Platin = 53,157203

Kalium = 10,558424

Chlor = 18,619315

Kohlenstoff = 6,589242

Wasserstoff = 1,075816

so ist es sicher ohne allen Zweifel, daß diese von mir angenommene Zusammensetzung die richtige ist. Eben so ist auch aller Grund zu der Annahme da, daß die krystallisirte lufttrockne Verbindung aus einem Atom von dieser Verbindung und zwei Atomen Wasser besteht.

### §. 12.

Was die Theorie der Zusammensetzungsweise des selbstständigen oder isolirten brennbaren Chlorplatins betrifft, so ist es zur Zeit sicher am passendsten, sie als eine Verbindung von 1 At. Aetherin und 2 At. Platinchlorür anzusehen, analog der Weinschwefelsäure und den verwandten Verbindungen von zwei Atomen einer Sauerstoffsäure, oder einer entsprechenden Verbindung erster Ordnung, mit Aether, Aetherin oder einer anderen Hydrocarbon- oder Hydro-oxycarbon-Verbindung.

Daß nämlich die Sauerstoffsäure in dieser nun ziemlich zahlreichen Klasse von Verbindungen ersetzt werden kann durch eine Zusammensetzung von anderer Natur, davon zeugt der Schwefelkohlenstoff in der Xanthogensäure; und daß der Aether, wenn dieser als das eine Glied der Weinschwefelsäure und Weinphosphorsäure betrachtet wird, durch einen Kohlenwasserstoff vertreten werden kann, lehrt die Schwefelnaphthalin- und Schwefelbenzinsäure.

Daß das eine Glied in der Xanthogensäure Aether ist, und nicht Aetherin, scheint freilich anomaler, als daß das eine Glied in dem brennbaren Chlorplatin Aetherin ist und nicht Aether. Denn indem das Platinchlorür eine Verbindung mit Aetherin liefert, zeigt es sich analog der Chlorwasserstoff- oder Salzsäure im Salzäther, welcher sich ansehen läßt als entsprechend einer Verbindung von 1 Atom Platinchlorür und 1 At. Aetherin, — einer Verbindung, welche betrachtet werden kann als ein Theil der Verbindungen, welche das brennbare Chlorplatin mit Chlorkalium oder einem anderen basischen Chlorid giebt,

weil diese, wenigstens wenn z. B. die weinschwefelsauren Salze als zusammengesetzt aus neutralem schwefelsauren Aether und neutralem schwefelsauren Metalloxyd angesehen werden, als höhere Doppelverbindungen zu betrachten sind, wovon ein Glied 1 Atom Platinchlorür mit 1 At. Aetherin ist, während das andere 1 At. Platinchlorür und 1 At. des basischen Chlormetalls ist. Ein merkwürdiger Umstand ist hiebei, wie ich schon in meiner früheren Abhandlung gezeigt habe <sup>1)</sup>, das Ammoniak an die Stelle des Chlorammoniums treten kann, analog mit dem, was bei den Verbindungen des Fluorkiesels, Fluorbors und mehren dergleichen Vereinigungen stattfindet.

### §. 13.

Bei meiner früheren hierher gehörenden Arbeit verweilte ich nicht lange bei Untersuchung der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol, welche die Bildung des brennbaren Chlorplatins begleitet; doch suchte ich im Destillat nach Chlorwasserstoffäther, dessen gleichzeitige Entstehung die Umstände höchst wahrscheinlich machten, weil bei der Umwandlung des Chlorids in Chlorür eine große Menge Chlorwasserstoff entsteht. Es setzte mich daher in Verwunderung, daß eigends deshalb angestellte Versuche keine recht deutlichen Beweise für dessen Anwesenheit lieferten.

Als ich aber dießmal eine ziemlich große Portion des zuvor durch Kalkhydrat ganz von Salzsäure befreiten Destillats auf gehörige Weise umdestillirte und zuletzt über Chlorcalcium rectificirte, erhielt ich eine Flüssigkeit, aus der Wasser eine nicht unbedeutende Menge eines obenaufschwimmenden, sehr flüchtigen Aethers abschied, der mit einer stark grün gefärbten Flamme und

1) Unter dem Titel: *Kulbrintet Chlorplatin*, in den 5. Theil der naturwissenschaftlichen und mathematischen Schriften der K. Gesellschaft eingerückt, und übersetzt in Poggendorff's Annalen, Bd. XXI S. 542.

mit Geruch nach Salzsäure verbrannte, also unzweifelhaft Chlorwasserstoff-Aether war.

Dafs aber ausserdem Aldehyd zugegen war, schien der Geruch dieser Flüssigkeit schon zu verrathen, und diefs bestätigte sich auf das Bestimmteste dadurch, dafs sie, nach Zusatz von etwas Ammoniak, aus salpetersaurem Silberoxyd, bei Digestion, eine grofse Menge Silber als einen spiegelnden Ueberzug auf dem Glase ausschied; eben so gab sie mit concentrirter Schwefelsäure die braune und mit Kalilauge die gelbe Farbe.

Um das Destillat auf andere etwa erzeugte Stoffe zu prüfen, wurde eine mit Kalk neutralisirte Portion eingedampft und die dabei erhaltene Masse in einer Retorte erhitzt; aber dabei zeigte sich nichts, was auf die Zerstörung eines kohlenstoffhaltigen Stoffes gedeutet hätte. Dasselbe war der Fall, als eine Portion mit Bleioxyd neutralisirt, das Ganze eingetrocknet und verbrannt wurde. Eine dritte, mit Kalk neutralisirte und mit Wasser verdünnte Portion wurde mit schwefelsaurem Silberoxyd gefällt, und die durch Eintrocknung der obenstehenden Flüssigkeit erhaltene Masse durch Zusatz von Schwefelsäure, theils durch Erhitzung geprüft; aber sie verhielt sich blofs als schwefelsaurer Kalk.

Von flüchtigen Stoffen scheinen also keine anderen Stoffe zugleich mit dem brennbaren Chlorplatin erzeugt zu werden, als Salzsäure und Aldehyd, von denen die erste bei ihrer Einwirkung auf Alkohol eine Portion Chlorwasserstoff-Aether giebt.

Der Rückstand in der Retorte, bei Darstellung des brennbaren Chlorplatins, enthält zwar, ausser diesen und Salzsäure, und etwas von letzterer gelösten gewöhnlichen Platinchlorürs, stets einen braungefärbten Stoff von einem eigenen Geruch, welcher bewirkt, dafs man direct aus diesem Rückstand das brennbare Chlorplatin nur schwierig im Zustande der Reinheit erhalten kann <sup>1)</sup>. Aber

1) Aus meiner früheren Arbeit ist bekannt, dafs es am besten aus

diesen Stoff erhält man unter verschiedenen Umständen in sehr verschiedener Menge, z. B. bei Anwendung von schwächerem Alkohol, und bei einer weniger weit getriebenen Destillation lange nicht in der Menge als bei Anwendung eines stärkeren Alkohols, und bei einer bis zur Syrupsdicke fortgesetzten Destillation, woraus es wahrscheinlich ist, daß die Entstehung dieses Stoffes unabhängig ist von der Bildung der übrigen Stoffe. Wahrscheinlich entsteht er durch eine Zersetzung des schon gebildeten Chlorplatin.

#### §. 14.

Wenn wir nun in Uebereinstimmung hiemit annehmen, daß bei der Wirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol zugleich nur brennbares Chlorplatin, Chlorwasserstoff und Aldehyd entstehen, wie haben wir uns dann den Gang und den Zusammenhang dieser Wirkung vorzustellen?

Platinchlorid ist  $\text{PtCl}_4$ , Alkohol kann als eine Verbindung von 1 At. Aetherin ( $\text{C}^4\text{H}^8$ ) und 2 At. Wasser angesehen werden, das brennbare Chlorplatin besteht aus 2 At. Platinchlorür und 1 At. Aetherin, und Aldehyd können wir uns denken als eine Verbindung von 1 At. Aetherin und 2 At. Sauerstoff. Dieß vor Augen, erhalten wir nun die folgende am besten passende Theorie: 4 Atome Chlor von 2 Atomen Platinchlorid vereinigen sich mit 4 At. Wasserstoff der 2 At. Wasser in 1 Atom Alkohol; die dadurch frei gewordenen 2 Atome Sauerstoff verdrängen 2 Atome Wasser aus einem andern Atom Alkohol, und bilden mit dem Aetherin desselben Aldehyd, während die entstandenen 2 Atome Platinchlorür das aus 1 Atom Alkohol ausgeschiedene Aetherin aufnehmen und damit das brennbare Chlorplatin erzeugen.

Das Einzige, was im ersten Augenblick gegen diese der reinen Ammoniakverbindung durch Abscheidung des Ammoniumchlorids mittelst Platinchlorid erhalten wird.

Theorie zu sprechen scheint, ist die Hypothese, daß Sauerstoff statt des Wassers in Verbindung treten soll. Betrachtet man aber den Alkohol als eine Verbindung von Aetherin und Wasser, so muß für die Erzeugung des Aldehyds aus Alkohol mittelst Braunstein und Schwefelsäure genau dasselbe angenommen werden; denn nimmt man nicht an, daß der vom Braunstein abgeschiedene Sauerstoff geradezu mit dem Aetherin in Verbindung tritt und das Wasser austreibt, so muß man voraussetzen, daß der Sauerstoff den Wasserstoff vom Sauerstoff aufnehme, was doch ungereimt wäre. Hiezu kommt, daß man, um diese Hypothese zu verwerfen, annehmen müßte, das Platinchlorür nähme Aetherin vom Wasser des 1 At. Alkohol auf, was doch schwerlich mehr für sich haben würde.

Denkt man sich den Alkohol als eine Verbindung von Aethyloxyd oder Aether und Wasser, so kann man annehmen, das Chlor erhalte Wasserstoff alleinig von 2 Atomen Aethyl, worauf das eine Atom dann Aetherin für die neue Platinverbindung giebt, während das andere mit dem freigewordenen Sauerstoff Aldehyd erzeugt (welches nun Aetherinoxyd oder wasserhaltiges Aldehyd wäre). Der Chlorwasserstoffäther ist offenbar als ein unabhängiges Nebenproduct zu betrachten, herrührend davon, daß eine Verbindung von Alkohol und Salzsäure nicht ohne Entstehung desselben destillirt werden kann.

Schließlich benutze ich diese Gelegenheit zu der Bemerkung, daß Goldchlorid bei der Destillation mit Alkohol keine dem brennbaren Chlorplatin entsprechende Verbindung zu geben scheint.

---

VII. *Organische Analyse des Fibrins, Eiweißstoffes und der Gallerte von verschiedenen Thieren, als Fortsetzung und Beleuchtung der chemischen Untersuchung der Seide* <sup>1)</sup>; von G. J. Mulder.

In meiner früheren Abhandlung konnte ich den Charakter der Elementar-Substanzen der Seide nicht näher bestimmen, weil die analogen Substanzen von anderen Thieren, womit dieselben verglichen werden mußten, einer näheren Untersuchung bedurften. Jetzt bin ich im Stande darzuthun, daß die Elemente der Seide mit Recht diejenige Benennungen verdienen, unter welchen ich dieselben beschrieben habe, und daß zwischen den genannten Elementen des Thierreiches eine Uebereinstimmung, ja eine solche Gleichheit herrscht, daß wir hierin die bewunderungswürdige Einheit, welche im Chemismus der anorganischen Natur angetroffen wird, gewissermaßen wieder finden.

Hinsichtlich der Darstellung dieser Elemente beziehe ich mich auf meine frühere Abhandlung; jedoch werde ich, da ich dieselben bei dieser Untersuchung jedesmal auf's Neue bereitete, stets den Salzgehalt eines jeden angeben. — Alle diese Elemente waren von weißer oder fast weißer Farbe, und so gereinigt, daß ich deren Reinheit vollkommen verbürgen kann. Die Analyse derselben hat mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen; so kann man z. B. das Fibrin der Seide nicht pulverisiren und mit dem Kupferoxyd vermengen, wie das erfordert wird; und wenn man das auch zu Stande brächte, würde man dieselben nicht wägen können, weil sie den Wasserdampf der Atmosphäre sehr schnell anziehen, und wegen ihrer

1) Siehe diese Annalen, Bd: XXXVII S. 594.

großen Feinheit als Staub verfliegen. — Deshalb habe ich diese Körper nach einer eigenen Methode analysiren müssen, um den Kohlen- und Wasserstoff zu bestimmen. Zur Bestimmung des Stickstoffes habe ich den Apparat gebraucht, welchen ich an einem anderen Orte näher beschrieben habe <sup>1)</sup>, und denselben vor dem Experimente ganz mit Stickstoff gefüllt; durch diese völlige Entfernung der atmosphärischen Luft konnten sich weder Dämpfe von salpetriger Säure bilden, noch das Kupfer Sauerstoff aufnehmen. Auf diese Weise kann eine solche Untersuchung mit größerer Genauigkeit als mit irgend einem anderen Apparat bewerkstelligt werden, wie die Vergleichung der wiederholten Experimente dies genügend zeigen wird. Für Jeden, der einigermaßen an chemische Manipulationen gewöhnt ist, ist die Bestimmung des Stickstoffs jetzt eine leichte Arbeit.

Die Elemente wurden unter  $125^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$  C. lange getrocknet und schnell abgewogen.

Die Sättigungscapacität zu bestimmen, hatte hier, wie bei allen Körpern, welche sich schwerlich, ohne zersetzt zu werden, mit anderen verbinden, manche Schwierigkeit. Ich habe hierzu Salzsäure- oder Ammoniakgas gebraucht, deren Einwirkung ich die Elemente zwei Stunden lang aussetzte, wonach so viel atmosphärische Luft über dieselben getrieben wurde, als zur Vertreibung der freien Säure aus dem Apparat nöthig war. Setzte man dieselben zu lange dem Strömen der atmosphärischen Luft aus, so treibt man schon unter der gewöhnlichen Temperatur, jedoch noch viel leichter bei erhöhter Temperatur ( $100^{\circ}$ ), die Salzsäure und das Ammoniakgas wieder aus. — Von denjenigen Körpern, bei welchen dies der Fall seyn könnte, habe ich die Bestimmung der Sättigungscapacität auf eine andere Weise wiederholt, und die erhaltenen Resultate bestätigt gesehen.

Da das Fibrin, der Eiweißstoff und die Gallerte

1) *Natur- und Scheikundig Archief, IV, p. 79.*

noch nicht so genau untersucht sind, dafs man ihre Zusammensetzung als bekannt annehmen kann, so war ich genöthigt auch diese auf's neue zu untersuchen.

#### Fibrin von Ochsenblut.

Arteriellcs Ochsenfibrin schien mir zur Vergleichung mit dem Seidenfibrin am zweckmäfsigsten. Dazu liefs ich die Carotis einer Kuh öffnen, fing das Blut auf, rührte dasselbe bis zum Erkalten mit der Hand, that Wasser hinzu, und spülte das auf ein linnenecs Tuch aufgefangene Fibrin so lange mit Wasser, bis dafs dieses farblos vom getrennten farblosen Faserstoff abliefe. Hienach wurde dasselbe wiederholt mit Alkohol ausgezogen, getrocknet, zu feinem Pulver gerieben, und auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt.

Durch Verbrennung von 0,221 erhielt ich 0,019 Asche, also 8,6 Proc.

I. 0,4890 gab 0,8632 Ac. Carb. und 0,2747 Wasser

II. 0,6050 gab 1,0673 Ac. Carb.

III. 0,262 gab zur Bestimmung des Stickstoffs:

Stickstoff vor dem Experiment 74,25 C.C.

bei 761<sup>mm</sup>,1 und 14° C.

Stickstoff nach dem Experiment 105,25 C.C.

bei 753<sup>mm</sup>,5 und 22° C.

Ich versuchte noch auf eine Weise die Genauigkeit der Analyse zu vergröfsern, indem ich das Fibrin des arteriellen Blutes in concentrirter Essigsäure auflöste, die Auflösung mit Wasser verdünnte, daraus das Fibrin mit Ammoniak präcipitirte, lange mit Wasser abspülte und trocknete.

0,1545 hiervon gaben bei der Verbrennung 0,0003

Asche, also ungefähr 0,2 Proc.

IV. 0,4061 gab 0,7806 Ac. Carb. und 0,2494 Wasser

V. 0,229 gab:

Stickstoff vor dem Experiment 75 C.C.

bei 765<sup>mm</sup>,3 und 9°

## Stickstoff nach dem Experiment 103 C. C.

bei 766<sup>mm</sup>,4 und 7°,75.

Bringen wir nun die Asche in Rechnung, so erhalten wir, nach gehöriger Reduction, die folgende Zusammensetzung für dieses, sowohl gewöhnliche als präcipitirte Fibrin:

	I und III.	II.	IV und V.
Stickstoff	15,462		15,468
Kohlenstoff	53,395	53,366	53,255
Wasserstoff	6,828		6,837
Sauerstoff	24,315		24,440.

Es ist nicht überflüssig auf den freien Schwefel zu achten, welcher im Fibrin vorkömmt und bei der Analyse als schweflige Säure ausgetrieben wird; ferner auf die schwefelsauren Salze der Asche, welche ebenfalls durch den Kohlenstoff des Fibrins zersetzt werden können, wobei schwefligsaures Gas durch das Kali aufgenommen und als Kohlensäure in Rechnung gebracht wird.

Deshalb habe ich 1,2900 Grm. nicht präcipitirtes Fibrin in concentrirter Salpetersäure aufgelöst, bis zur Trockne abgedampft, also den Schwefel in Schwefelsäure verändert und die schwefelsauren Salze löslich gemacht; beim Rest wurde Wasser hinzugefügt, mit Salpetersäure sauer gemacht, filtrirt und die Schwefelsäure mit Baryt präcipitirt; auf die Weise erhielt ich 0,059 Sulphas Barytae; auf 100 Theile arterielles Ochsenblut also 4,57 Sulphas Barytae, oder 1,57 Schwefelsäure, oder 1,256 schweflige Säure.

Wenn wir nun dieses bei Experiment II in Rechnung bringen, so werden die 193,000 Kohlensäure, aus 100 Theilen Fibrin erhalten, vermindert, nach Abzug von 1,256 schwefliger Säure, auf 191,744. Hienach wird die Quantität Kohlenstoff in 100 Th. aschfreien Fibrins = 53,019, und also die Zusammensetzung des Fibrins nach Experiment II und III:

Stick-

Stickstoff	15,462
Kohlenstoff	53,019
Wasserstoff	6,828
Sauerstoff	24,691.

Es bleibt indessen noch immer die Frage, ob jene Schwefelsäure wohl als schweflige Säure in das Kali aufgenommen, und ob dieselbe nicht in der Verbrennungsröhre zurückgehalten wird, ob der freie Schwefel unter diesen Umständen wohl schwefligsaures Gas geben kann, welches als solches in das Kali getrieben wird. In dem zu der Analyse gebrauchten sehr reinen und schwefelsäurefreien Kali wurde jedoch Schwefelsäure entdeckt, nachdem dasselbe einige Tage gestanden hatte, und die wenige schweflige Säure sich in Schwefelsäure hatte umändern können.

Um die Sättigungscapacität zu bestimmen, wurde vorerst bei 15° C. über trocknes Fibrin trockne Salzsäure getrieben, und danach so lange atmosphärische Luft, bis keine weißen Dämpfe mehr gebildet wurden.

I. 1,112 gewannen hierdurch an Gewicht 0,080, woraus das Atomgewicht des Fibrins wird = 6326.

Die Zusammensetzung dieser Salzsäure-Verbindung ist die folgende:

			Hydrogen.	
Salzsäure	0,080	6,711	0,1839	1
Fibrin	1,112	93,289	6,2130	34
	<u>1,192</u>	<u>100,000.</u>		

Woraus also hervorgeht, dafs wahrscheinlich 34 oder 68 At. Hydrogen im Fibrin vorhanden sind.

II. 1,599 Fibrin gewannen an Gewicht an Salzsäure 0,114, woraus das Atomgewicht des Fibrins = 6384.

Obleich ich hienach die Zusammensetzung des Fibrins hätte berechnen können, schien mir die Sache zu wichtig zu seyn, um nicht noch auf eine andere Weise zu versuchen, die Sättigungscapacität zu berechnen. — Zu

dem Ende ward Fibrin in sehr verdünnter Aetzkalilauge aufgelöst, wodurch ich eine fast farblose Auflösung erhielt. Hierzu wurde etwas verdünnte Essigsäure gethan, bis etwas Fibrin präcipitirt wurde. Die Flüssigkeit wurde etwas erwärmt und einige Stunden hingesezt. Nachdem durch ein Filtrum das wenige präcipitirte Fibrin abgeschieden war, wurde zu dieser weder sauer noch alkalisch reagirende Flüssigkeit, Subacetat Plumbi, gethan, das weiße flockichte Präcipitat abgesondert, abgewaschen und bei 120° getrocknet.

0,7900 hiervon verbrannt, gaben 0,2420 Bleioxyd.

Die Zusammensetzung dieses Sub-Fibras Plumbi ist also:

			Oxygen.	
Bleioxyd	0,212	30,63	2,196	1
Fibrin	0,548	69,37	17,439	8
	<u>0,790</u>	<u>100,00.</u>		

Das Atomgewicht des Fibrins, hiernach berechnet, ist also 6315,6, dasselbe also, welches ich durch die Verbindung mit Salzsäure gefunden hatte, so daß man also auch diese für richtig halten kann.

Gay-Lussac und Thénard, und Michaëlis haben Fibrin analysirt, und Folgendes gefunden:

Gay-Lussac u. Thénard.		Michaëlis.	
		Arteriell.	Venös.
Stickstoff	19,934	17,587	17,267
Kohlenstoff	53,360	51,374	50,440
Wasserstoff	7,021	7,254	8,228
Sauerstoff	19,685	23,785	24,065.

Die Resultate von Gay-Lussac und Thénard stimmen mit den meinigen hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts völlig, des Wasserstoffgehalts ungefähr überein; hinsichtlich des Stickstoffs, und also auch des Sauerstoffs, weichen sie sehr ab.

Nach meinen Resultaten berechnet, wird die Zusammensetzung die folgende:

	Atome.		
Stickstoff	11	973,698	15,35
Kohlenstoff	44	3363,228	52,85
Wasserstoff	68	424,306	6,66
Sauerstoff	16	1600,000	25,14
		<hr/> 6361,232	<hr/> 100,00.

Wenn man das Bleisalz als ein bibasisches Salz berechnet, so wird die Sättigungscapacität des Fibrins = 1,58, nach den Resultaten der Analyse = 1,57, oder  $\frac{1}{16}$  des Sauerstoffgehaltes.

*Die Salze* des Fibrins kann man auf die eben erwähnte Weise leicht darstellen. Aus einer neutralen Kalilösung kann man viele dieser Salze präcipitiren. Sulphas Ferri bildet hierin ein gelbrothes, flockiges Präcipitat, welches wahrscheinlich nicht allein *Fibras Ferri* ist, sondern auch ein basisches schwefelsaures Eisensalz enthält. Dieses habe ich jedoch nicht untersucht. Sulphas Cupri bildet ein grünes, flockiges Präcipitat, welches bei einer Analyse, durch Verbrennung und Oxydation des Kupfers, eine Zusammensetzung zeigte, welche die schon erhaltene bestätigte. Da jedoch das Wägen des Kupferoxyds in kleinen Quantitäten mit so wenig Präcision geschehen kann, will ich hieraus für sich keinen Schlufs ziehen, um so mehr, da die Quantität des Fibrins so gering war.

Hiervon 0,86, gaben 0,062 Kupferoxyd, welches auf 100 Theile giebt:

			Oxygen.	
Kupferoxyd	0,062	7,209	1,454	1
Fibrin	0,798	92,791	23,328	16
	<hr/> 0,860	<hr/> 100,000.		

Die Sättigungscapacität des Fibrins, hiernach berechnet, ist = 1,55.

Das Atomgewicht des Fibrins, vom Kupfersalze abgeleitet, ist = 6380.

Dieses *Fibras Cupri* erhält durch Trocknen eine dunkelgrüne Farbe.

Das *Fibras Protoxydi Hydrargyri* bereitet man aus dem erwähnten *Fibras Potassae* mit Nitrato Protoxydi Hydrargyri. Dasselbe hat eine weisse Farbe, wird jedoch bald grau.

*Fibras Deutoxydi Hydrargyri* wird aus einer Sublimatlösung präcipitirt, und ist auch weifs.

*Fibras Cobalti* ist hellroth, und ebenfalls unlöslich in Wasser.

Die *Fibrate* des Natrons und Ammoniaks sind gleich dem des Kali löslich; auch die vom Kalk und von Baryt. Auflösungen von *Murias Calcis* und *Murias Barytae* bilden also im *Fibras Potassae* kein Präcipitat.

Fibrin verbindet sich in vielen Verhältnissen mit Basen. Eine Auflösung von *Fibras Potassae* z. B. wurde präcipitirt durch ein *Acetas Plumbi*, welches bei Verdünnung eines sehr consistenten *Extractum Saturni* in Wasser erhalten, wodurch *Acetas sub-plumbicus*, wie bekannt ist, präcipitirt, und sehr viel Blei aus der Flüssigkeit abgesondert wird.

0,4393 dieses *Fibras Plumbi* gaben bei Verbrennung 0,05599 *Bleioxyd*.

Seine Zusammensetzung ist also:

			Oxygen.	Neutr.
Bleioxyd	0,05599	12,75	0,914	1 1
Fibrin	0,38331	87,25	21,934	24 16
	0,43920	100,00.		

Das Atomgewicht des Fibrins, hienach berechnet, =  $9547 \times \frac{2}{3} = 6365$ , und die Sättigungscapacität = 1,57.

Auf die folgende Weise habe ich noch ein Silber-

salz dargestellt. Fibrin wurde in Essigsäure aufgelöst und durch Ammoniak präcipitirt, abgewaschen und bei 120° getrocknet. Von diesem Fibrin wurde 0,6984 in Essigsäure aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt und mit Nitras Argenti präcipitirt, das Präcipitat auf einem abgewägten Filtrum abgespült und getrocknet. Dieses verbrannt, liefs, nach Abzug der Asche des Filtrums, zurück 0,0375 Silber, welches 0,0401 Silberoxyd giebt.

Die Zusammensetzung dieses *Fibras Argenti* ist also:

			Oxygen.
Silberoxyd	0,0401	5,43	1
Fibrin	0,6984	94,57	61
	<hr/>	<hr/>	
	0,7385	100,00.	

Dieses Salz ist also ein Quadri-Fibras Argenti, so dafs das Atomgewicht des Fibrins, hiervon deducirt, ist  $= 25254 \times \frac{1}{4} = 6314$ .

Die Sättigungscapacität des Fibrins, aus diesem Silbersalze berechnet, ist  $= 1,59$ .

Endlich habe ich noch aus einer essigsauren Auflösung des Fibrins ein Silbersalz dargestellt, indem ich zu einer möglichst wenig sauren Auflösung des Fibrins Nitras Argenti hinzuthat.

Hiervon 0,1964, gab 0,0100 Silber oder 0,01069 Silberoxyd. Also:

Silberoxyd	0,01069	5,45
Fibrin	0,18571	94,55
	<hr/>	<hr/>
	0,19640	100,00.

Das Atomgewicht des Fibrins hiernach berechnet, ist  $25222 \times \frac{1}{4} = 6305$ , dieses würde also wiederum ein *Quadri-Fibras Argenti* seyn.

Diese Experimente werden also hinreichen, um eine genaue Kenntnifs der Zusammensetzung der Fibrinsalze zu erlangen, und wir können aus denselben den allgemeinen Schluß ziehen, dafs das Fibrin, wiewohl es sich

mit Säuren verbinden kann und als Basis erscheint — wie die Salzsäure zeigt — sich dennoch auch mit vielen Basen verbindet, und also nicht nur eine Stelle einnimmt unter den richtig zusammengesetzten Körpern, sondern auch zu denen gehört, welche, trotz ihrer schwachen Verwandtschaft zu anderen, sich nach der Norm von allen chemischen Körpern verbinden.

Ich habe nur eine Fibrinart aus höheren Thierordnungen untersucht, da mir die Fibrinsorten im venösen und ätherischen Blute, oder bei verschiedenen Thieren eben so wenig verschieden zu seyn scheinen als die Holzfasern bei verschiedenen Baumarten. Die Natur zeigt eine zu deutliche Einheit, um nicht zu einer solchen Annahme berechtigt zu seyn. Für das Gegentheil kenne ich auch keinen einzigen Grund. Nur bei den weniger zusammengesetzten Thieren findet sich dieses anders. — Jedoch will ich hier noch einer Analyse erwähnen, welche ich mit venösem Ochsenblut ausgeführt habe.

Von venösem Blute, aus der Jugularvene einer Kuh entleert, habe ich nach der oben erwähnten Methode Fibrin abgesondert und gereinigt, und davon ein Silbersalz bereitet. Das Fibrin ward in Kali gelöst, die Lösung mit Essigsäure gesättigt, Nitras Argenti hinzugefügt, das Präcipitat abgewaschen und getrocknet.

1,034 hiervon gab 0,156 Silber, welches jedoch, wie aus der Bereitungsweise des Salzes hervorgeht, mit einer Quantität der Asche des Fibrins vermenget war, und welche jetzt in Rechnung mußte gebracht werden. Das unreine Silber wurde in Salpetersäure aufgelöst, und das Silber durch eine Küchensalz-Auflösung präcipitirt. Auf solche Weise erhielt ich 0,163 Chloruretum Argenti; hiervon sind 0,1228 Silber, welche also 0,13126 Silberoxyd giebt, und 0,0332 Asche, welches vorher mit dem Silberoxyd verbunden war. Dieses reine Fibrinsilbersalz besteht also aus:

			Oxygen.	
Oxydum Argenti	0,13126	13,12	0,904	1
Fibrin	0,86954	86,88	21,842	24
Reines Salz	1,00080	100,00		
Asche	0,03320			
Unreines Salz	1,03400.			

Woraus hervorgeht, dafs dieses ein Sesqui-Fibras ist, und das Atomgewicht des venösen Fibrins 6426.

Von einer anderen Kuh wurde das venöse Fibrin in Essigsäure aufgelöst und mit saurem Nitrar Argenti präcipitirt, das Präcipitat abgewaschen und getrocknet.

1,378 gab an Silber und Asche 0,0599, welche in Salpetersäure aufgelöst und mit Küchensalz präcipitirt wurde, wobei ich 0,0620 Chloruretum Argenti<sup>1</sup> erhielt. Hiervon sind 0,0467 Silber, welches 0,04992 Silberoxyd und 0,0132 Asche giebt. Die Zusammensetzung dieses Silbersalzes ist also:

Silberoxyd	0,04992	3,434
Fibrin	1,31488	96,566
Reines Salz	1,36480	100,000
Asche	0,01320	
Unreines Salz	1,37800.	

Das Atomgewicht des Fibrins, hieraus berechnet, ist also  $38235 \times \frac{1}{6} = 6372$ .

Dieses Silbersalz giebt also wiederum dasselbe Atomgewicht, und das venöse Ochsenfibrin ist vom arteriellen durchaus nicht verschieden.

Ich muß hierbei noch bemerken, dafs das Fibrin, wegen seiner schwachen Affinität, leicht in mehrern Verhältnissen mit Basen kann verbunden werden. Eine etwas grössere oder geringere Quantität Salpetersäure verändert die Quantität Silberoxyd, welche mit dem Fibrin verbunden wird, jedoch stets nach bestimmten Verhält-

nissen. Ganz neutrales Niträs Argenti präcipitirt kein Fibrin aus der Essigsäure; die Verbindung mit dem Silberoxyd muß hier also unterstützt werden durch eine Säure, welche nur das Fibrin präcipitiren kann.

Ich halte diese Erfahrung für desto wichtiger, weil dadurch die Vermuthung beseitigt wird, daß das durch das Fibrin präcipitirte Silber durch die im Fibrin enthaltenen Salze präcipitirt worden seyn könnte. In dem Falle müßte kein Salz durch das früher (S. 262) angewandte, beinahe aschfreie Fibrin haben gebildet werden können, und ich müßte unter verschiedenen Umständen unbestimmte Quantitäten Silber erhalten haben, und nicht bestimmte.

Von demselben venösen Fibrin habe ich einen Fibras Potassae bereitet, und dieses durch Essigsäure etwas übersättigt. Zu der einen Hälfte davon wurde Acetas Plumbi, zu der anderen Niträs Plumbi gethan, die Präcipitate abgewaschen und getrocknet.

1,164 des mit Acetas Plumbi bereiteten Fibras Plumbi gab 0,1534 Bleioxyd.

Also ist die Zusammensetzung dieses Salzes:

Bleioxyd	0,1534	13,278
Fibrin	1,0106	86,822
	<hr/> 1,1640	<hr/> 100,000.

Das Atomgewicht des Fibrins, hiernach berechnet, ist  $9187 \times \frac{2}{3} = 6062$ .

1,291 des mit Niträs Plumbi bereiteten Fibras Plumbi gab 0,1610 Bleioxyd.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

Bleioxyd	0,161	12,471
Fibris	1,130	87,529
	<hr/> 1,291	<hr/> 100,000.

Das Atomgewicht  $9788,5 \times \frac{2}{3} = 6526$ .

Diese zwei Salze, welche wiederum Sesqui-Fibrate

sind, zeigen vorerst, daß ein kleiner Ueberschuß von Säure bewirkt, daß das Fibrin sich als  $1\frac{1}{2}$  Atom mit 1 Atom Bleioxyd verbindet. Die Atomzahlen weichen hier mehr von einander und von den früher erwähnten ab, als ich bei den früheren Experimenten gesehen habe. Wenn man jedoch bedenkt, daß wir hier unreines, also aschehaltiges Fibrin gebraucht haben, so ist dieser Unterschied nicht größer als man erwarten konnte.

Ich habe die Zusammensetzung dieses venösen Fibrins durch die folgenden Experimente noch näher untersucht.

I. 0,498 des erwähnten Fibras Plumbi, aus Nitras Plumbi und Fibras Potassae bereitet, worin also 0,4359 reines aschefreies Fibrin enthalten ist, gab 0,843 Kohlensäure, 0,273 Wasser.

II. 0,67 des unreinen Fibrins, worin wiederum 8,6 Proc. Asche gefunden wurden, gab:

Stickstoff *vor* dem Experiment 122,5 C.C.

bei 767<sup>mm</sup>,1 und 8° C.

Stickstoff *nach* dem Experiment 205 C.C.

bei 768<sup>mm</sup> und 14° C.

III. Von demselben Bleisalz, welches durch Acetas Plumbi aus Fibras Potassae dargestellt war, wurden 0,597 zur Bestimmung des Stickstoffes gebraucht. Es ist darin (S. 255) 0,51833 reines aschefreies Fibrin enthalten.

Stickstoff *vor* dem Experiment 100 C.C.

bei 769<sup>mm</sup>,2 und 12° C.

Stickstoff *nach* dem Experiment 166 C.C.

bei 770<sup>mm</sup>,5 und 15° C.

Die Zusammensetzung des venösen Fibrins ist also:

	II.	III.
Stickstoff	15,719	15,291
Kohlenstoff		53,476
Wasserstoff		6,952
Sauerstoff		24,281.

Also dieselbe, welche ich für das arterielle Fibrin fand.

Fibrin kann durch Alkohol wiederholte Male ausgekocht werden, ohne eine chemische Veränderung einzugehen. Nur wird dasselbe dadurch ganz weifs von Farbe, und verliert eine grofse Quantität Salz. Auf diese Weise habe ich den Salzgehalt auf 0,9 Proc. reducirt.

In 100 Theilen fand ich:

15,599 Stickstoff

53,106 Kohlenstoff.

Wird Fibrin jedoch lange in Alkohol aufbewahrt, so scheint es zersetzt zu werden. Ich hatte sechs Jahre lang Ochsenblutfibrin in Alkohol aufbewahrt. Jetzt war dasselbe bröcklich, nicht mehr faserig, der Gallerte ähnlich; dasselbe enthielt 7,74 Proc. Asche, und gab:

19,236 Stickstoff.

Ein anderes Experiment:

19,137 Stickstoff.

Weiter habe ich dieses nicht untersucht.

#### Seidenfibrin.

Die Quantität Asche, welche sich hierin fand, war die folgende:

0,442 Grm. verbrannt, liefs zurück 0,0013, also 0,3 Proc. Das Ausziehen mit Essigsäure, welches vorher geschehen war, mag etwas dazu beigetragen haben, um diese Quantität Asche so gering zu machen.

Ich habe dieses Fibrin auf zwei verschiedene Methoden analysirt. Zuerst wurde ein längliches Bündel in die Verbrennungsröhre gelegt, nachdem der hintere Raum derselben erst mit Kupferoxyd angefüllt war, welches zugleich das Fibrin von allen Seiten umgab, und zuletzt, wie man bei der Analyse von stickstoffhaltigen Körpern zu thun pflegt, Kupfer unter das Kupferoxyd gemengt. Nachdem die Verbrennung beendigt und die Röhre durchgesogen war, wurde das Chloruretum Calci gewägt und also der Wasserstoff bestimmt, die Röhre

schnell abgekühlt, danach die Substanzen aus derselben herausgenommen, alles gut vermengt, die geöffnete hintere Spitze der Röhre schnell zugeschmolzen, und in derselben Röhre die nicht verbrannte Kohle mit demselben Oxyd vermengt, aufs Neue erhitzt, und durch denselben Kali-Apparat die Kohlensäure, welche sich noch entwickelte, aufgefangen. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,3138 gab 0,5428 Kohlensäure u. 0,1861 Wasser

II. 0,3311 - 0,5740 - - - 0,1932 -

Da ich fürchtete vielleicht nicht allen Kohlenstoff verbrannt zu haben, legte ich in den Hintergrund der Verbrennungsröhre, welche auf die erwähnte Weise eingerichtet war, etwas Chloras Potassae, und trieb einen Strom Oxygengas über den Inhalt der Röhre, nachdem keine Kohlenstoffsäure mehr durch das Kupferoxyd entwickelt wurde. Auf diese Weise erhielt ich:

III. 0,7540 gab 1,3350 Kohlensäure.

IV. 0,4100 gab 0,7288 Kohlensäure.

V. 0,5516 gaben zur Bestimmung des Stickstoffs:

Stickstoff *vor* dem Experiment = 113 C. C.

bei 756<sup>mm</sup>,2 und 7° C.

Stickstoff *nach* dem Experiment = 190 C. C.

bei 753<sup>mm</sup>,5 und 5° 5 C.

VI. 0,434 zum nämlichen Zweck gab:

Stickstoff *vor* dem Experiment 115,5 C. C.

bei 749<sup>mm</sup>,4 und 15° C.

Stickstoff *nach* dem Experiment 180 C. C.

bei 744<sup>mm</sup>,1 und 13° C.

Wenn man die Asche mit in Rechnung bringt, so erhält man auf 100 Theile:

	I.	II.	III u. VI.	IV u. V.
Stickstoff			17,668	17,018
Kohlenstoff	47,973	48,081	49,107	49,271
Wasserstoff	6,609	6,503	6,503	6,503
Sauerstoff			26,722	27,208

Hieraus geht nun hervor, dafs das Kali durch das

Chloras Potassae an Gewicht gewonnen hat. Da jedoch die zwei ersten Experimente so sehr übereinstimmende Resultate gaben, so theilte ich dieselben mit.

Die Sättigungscapacität dieses Fibrins bestimmte ich, indem ich trocknes Salzsäuregas über dasselbe trieb, und danach so lange atmosphärische Luft, bis sich keine freien Dämpfe mehr zeigten.

0,5210 Grm. Seidenfibrin auf 120° C. getrocknet, nahm bei 14° C. an Gewicht zu 0,0389, woraus sich das Atomgewicht = 6096 ergibt.

Reduciren wir nun die Resultate der Analyse, so erhalten wir folgende Zusammensetzung:

	Atome.		
Stickstoff	12	1062,216	17,60
Kohlenstoff	39	2981,043	49,38
Wasserstoff	63	393,207	6,51
Sauerstoff	16	1600,000	26,51
		<hr/> 6036,366	<hr/> 100,00.

Diese Resultate zeigen, daß man sich auf die Genauigkeit der Analyse verlassen muß, da ein Unterschied von einigen Milligrammen Salzsäure, in dem Fibrin vorhanden, das Atomgewicht, welches daraus deducirt wird, merklich modificiren kann. Es ist jedoch von desto größerer Wichtigkeit hierauf zu achten, da man mit einem Körper zu thun hat, woraus die Salzsäure sehr leicht kann ausgetrieben werden. Deshalb bemerkte ich auch die Temperatur, in welcher der Salzsäuregehalt bestimmt wurde. Dessen ungeachtet habe ich jedoch das Atomgewicht auch noch durch Sättigung des Fibrins mit trockenem Ammoniakgas bestätigt.

0,4490 Grm. nahmen, nach der erwähnten Methode, 0,0079 Ammoniak auf, wodurch das Atomgewicht = 6095 bestimmt ward, welches mit dem aus der Sättigung mit Salzsäure und dem aus den Resultaten der Analyse deducirten sehr gut übereinstimmt.

Die gefundene Quantität Salzsäure, welche sich mit dem Seidenfibrin verbunden hat, steht im genaueren Verhältnisse mit der Zusammensetzung derselben.

			Wasserstoff.	
Salzsäure	0,0389	6,962	0,1907	1
Seidenfibrin	0,5210	93,038	6,0475	31 $\frac{1}{2}$
	<hr/> 0,5599	<hr/> 100,000.		

Also ist bei 2 At. Salzsäure, nach der gefundenen Quantität, der Wasserstoff des Seidenfibrins 31 $\frac{1}{2}$  oder  $=\frac{1}{2} \times 63$  Mal von der Säure, welches mit der Analyse übereinstimmt.

Die Zusammensetzung der Ammoniakverbindung ist:

			Wasserstoff.	
Ammoniak	0,0079	1,73	0,302	1
Seidenfibrin	0,4490	98,27	6,387	21
	<hr/> 0,4569	<hr/> 100,00		

oder dieses drei Mal genommen, 1 : 63. Da jedoch die Salzsäureverbindung einen größeren Gewichtstheil Salzsäure enthält, so hat diese die meiste Glaubwürdigkeit.

Dieses ist also die vollständigste Bestätigung der Analyse und der Berechnung, welche uns zugleich beweist, daß es bei organischen Stoffen, welche ein großes Atomgewicht haben, nie überflüssig ist, durch eine Wasserstoffsäure die Quantität Wasserstoff, welche sich aus der Analyse ergibt, und also die Atomenzahl des Wasserstoffs zu controliren.

Eine Ammoniakverbindung kann also auch den Stickstoffgehalt controliren, und es ist wirklich zu bedauern, daß dieses so wenig gethan wird. Wir geben hier ein Beispiel für unser Seidenfibrin. Dasselbe besteht aus:

		Stickstoff.	
Ammoniak	1,73	1,4279	1
Seidenfibrin	98,27	17,2660	12
	<hr/> 100,00.		

Hieraus ergibt sich, daß gerade zwölf Mal mehr Stickstoff im Seidenfibrin als im Ammoniak vorhanden ist, wodurch die Richtigkeit unserer Berechnung genügend bestätigt wird.

Die übrigen Körper, die ich jetzt betrachten will, konnte ich jedoch in keinem richtigen Verhältniß mit dem Ammoniak verbinden. Für das Seidenfibrin kann man also die Sättigungscapacität bestimmen  $= 1,654$ , und das Atomgewicht  $= 6036,366$ .

Vergleicht man nun diese Zusammensetzung des Seidenfibrins mit der des Blutfibrins, so ergibt sich ein merklicher Unterschied. Bei meiner früheren Untersuchung (siehe diese Annalen, Bd. XXXVII S. 594) äußerte ich die Meinung, daß beide wohl identisch seyn könnten, da ein bloßer Unterschied in Eigenschaften mich zur Annahme einer wesentlichen Differenz nicht zu berechtigen schien, um so mehr, da viele Forscher unserer Zeit die Chemie mit wenig bekannten — neuen — Körpern überfüllen. Wenn man die Zusammensetzung eines Körpers nicht kennt, sollte man das niemals thun. — Jetzt wissen wir mit Gewißheit, daß das Seidenfibrin ein eigener Körper ist, welcher einen eigenen Namen verdient, und vielleicht in anderen Geweben oder bei Thieren niedriger Ordnungen gefunden wird, und auf jeden Fall einen Hauptbestandtheil der Seide ausmacht.

#### Seiden-Eiweifs.

Dieses wurde auf's Neue dargestellt durch Auskochen von weißer Seide in Wasser, Verdampfung desselben bis zur Trockne, Abwaschung des Restes mit Wasser; die noch anhängende Gallerte wurde filtrirt und abgespült. Der getrocknete Eiweißstoff wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen.

0,1 Grm. desselben gab an Asche 0,011, also 11 Proc., welche Quantität weit größer ist als die, welche ich von anderer Seide früher erhielt; jedoch bei Wieder-

holung des Experiments erhielt ich gleiche Resultate. Die Seide, welche ich jetzt untersuchte, war viel rauher und härter als die frühere. Vielleicht steht dieser Unterschied in Verbindung mit den abweichenden Eigenschaften des Eiweißstoffes.

I. 0,2060 gab 0,3582 Kohlensäure und 0,1200 Wasser.

II. 0,265 gab zur Bestimmung des Stickstoffs:

Stickstoff *vor* dem Experiment 78,5 C.C.  
bei 769<sup>mm</sup>,7 und 15°,75

Stickstoff *nach* dem Experiment 108 C.C.  
bei 769<sup>mm</sup>,9 und 14°.

Diefs giebt, die Asche mit berechnet, auf 100 Th.:

Stickstoff	15,456
Kohlenstoff	54,005
Wasserstoff	7,270
Sauerstoff	23,269 <sup>1)</sup>

#### Eiweißstoff von Eiern.

Das Albumin von einigen frischen Eiern wurde mit kaltem Wasser gerieben und vermengt, und eine halbe Stunde zum Klären hingesezt. Auf diese Weise befreit man das Albumin von den Zellen, welche dasselbe einschließen; dieselben fallen zu Boden, während das Albumin aufgelöst bleibt. Die Auflösung, durch das Filtrum von den Zellen und Fasern befreit, wurde, zur Coagulation des Eiweißstoffes, gekocht. Das coagulierte Albumin wurde in ein Cylinderglas gethan, fein zertheilt, mit kaltem Wasser übergossen und umgerührt; nachdem es gesunken war, wurde das Wasser abgegossen, und diels einige Male wiederholt. Danach wurde das Albumin zur Trockne abgedampft, fein gerieben, mit Alkohol ausgezogen und getrocknet.

0,197 dieses Albumins liefs an Asche zurück 0,004, also 2,03 Proc.

1) Weiter unten (siehe Gallerte) folgt das Atomgewicht und die Sättigungscapacität dieses Körpers.

1,031, auf die, S. 256, angegebene Weise mit Salpetersäure behandelt, gab 0,056 Sulphas Barytae, also ungefähr so viel wie das Blutfibrin. Jedoch muß ich hierbei wiederholen, daß die löslichen Sulphate des Albumins in dem zum Abspülen gebrauchten Wasser zurückgeblieben seyn werden, weshalb wir auch im Allgemeinen so wenig Salze erhielten.

- I. 0,3850 gab 0,7361 Kohlensäure u. 0,2394 Wasser.  
 II. 0,4770 - - - - - 0,2865 -  
 III. 0,2925 - Stickstoff *vor* d. Experiment 80 C. C.  
   bei 770<sup>mm</sup>,8 und 14°  
   Stickstoff *nach* d. Experiment 117 C. C.  
   bei 770<sup>mm</sup> und 14°,25.

Die Asche hinzugerechnet, erhalten wir, nach Reduction, das folgende Resultat:

	I. u. III.	II.
Stickstoff	15,696	
Kohlenstoff	53,960	
Wasserstoff	7,052	6,812
Sauerstoff	23,292.	

Bei dieser großen Uebereinstimmung des Eiweißes von Seide und Eiern hielten wir es für überflüssig, mehrere Analysen zu bewerkstelligen.

1,4511 dieses Eiweißstoffes von Eiern nahm an Salzsäuregas auf 0,1675, woraus sich das Atomgewicht = 3942 ergibt, oder das Doppelte = 7884, welches um so mehr wahrscheinlich ist, da Körper, wie dieser, eine sehr geringe Sättigungscapacität haben, und also ein großes Atomgewicht besitzen müssen.

Jedoch fand ich auf eine zweckmäßigere Weise ein etwas geringeres Atomgewicht. Frisches Eiweiß nämlich wurde mit Wasser abgerieben und durch Leinwand filtrirt, um das Zellgewebe abzusondern. Die Flüssigkeit wurde mit Nitras Argenti präcipitirt, wobei sich viel flocki-

flockiger Niederschlag bildete, welcher abgespült und getrocknet wurde.

2,0512 desselben gaben, nach Verbrennung, 0,310 Silber. Die Quantität der im Eiweißstoff enthaltenen Salze kann den Silbergehalt etwas vergrößern; dieselbe beträgt 2,07 Procent. — 0,2622 desselben Eiweißes, von demselben Ei genommen, gab, getrocknet und verbrannt, 0,0054 Asche, also ungefähr die früher (S. 271) angegebene Quantität. Jedoch bleiben durch die Salpetersäure des Nitrar Argenti, Kalk und andere Basen aufgelöst, und können also durch das Albumin Argenti nicht präcipitirt werden. Bloß die Säuren, welche in Salpetersäure nicht lösliche Silbersalze geben, können davon nicht abgeschieden werden. — Jedoch hat dies auf die Berechnung zu wenig Einfluss, um uns dabei aufzuhalten; auch die Kohle des Eiweißstoffes wird einige derselben zersetzen.

Hinsichtlich der Darstellung dieses Silbersalzes muß ich noch bemerken, daß dasselbe, wenn es feucht ist, schnell zersetzt wird, vorzüglich in Berührung mit der atmosphärischen Luft, selbst im Dunkeln; so daß es dunkel gefärbt und endlich schwarz wird. Deshalb muß man dieses Salz in vielem Wasser schnell von anhängendem Nitrar Argenti reinigen und trocknen.

Das Albumin Argenti besteht, nach obigen Daten, aus:

				Oxygen.
Silberoxyd	0,3313	16,15	1,1113	1
Albumin	1,7199	83,85	19,278	17
	2,0512	100,00.		

Das Atomgewicht des Albumins ist also = 7538.

Hiernach berechnet, erhalten wir die folgende Zusammensetzung des Albumins:

	Atome.		
Stickstoff	13	1150,734	15,50
Kohlenstoff	53	4051,161	54,56
Wasserstoff	84	524,143	7,06
Sauerstoff	17	1700,000	22,88
		<hr/> 7426,038	<hr/> 100,00

Die Sättigungscapacität des Albumins, nach dem Silbersalze berechnet, ist  $= 1,346$  oder  $\frac{1}{17}$  ihres Sauerstoffgehaltes. Diese Berechnung kommt hinlänglich mit der gefundenen Zusammensetzung und dem aus der Sättigungscapacität deducirten Atomgewicht überein.

Die Resultate, welche andere Chemiker fanden, stimmen mit den unsrigen im Ganzen überein. Gay-Lussac und Thénard untersuchten das Eiweiß, ohne es vorher vom Zellgewebe befreit zu haben, auch zogen sie dasselbe nicht mit Alkohol aus, und brachten 6,1 Proc. Asche — nach unserer Erfahrung also zu viel — in Rechnung. Michaelis trocknete das Serum vom arteriellen und venösen Blute, ohne irgend einen Versuch zu machen, dasselbe zu reinigen; er brachte 9,9 Proc. Asche in Rechnung. Auch Prout analysirte das Serum vom venösen Menschenblut. Die Resultate dieser Chemiker sind die folgenden:

	G. L. u. Th.	Michaelis.		Prout.
		Arter.	Venös.	
Stickstoff	15,705	15,562	15,505	15,550
Kohlenstoff	52,883	53,009	52,650	49,750
Wasserstoff	7,540	6,993	7,359	7,775
Sauerstoff	23,782	24,436	24,484	26,925.

Der hier bemerkte Wasserstoffgehalt, mit Ausnahme des arteriellen Blutes, ist zu groß und der Kohlenstoffgehalt zu gering angegeben. Auch bei unserer Analyse fand sich der Kohlenstoffgehalt etwas zu klein, welches sich aus der Unmöglichkeit, den Eiweißstoff so fein zu vertheilen wie diess bei andern Körpern geschehen kann,

erklären läßt. — Merkwürdig ist die Uebereinstimmung in den Bestimmungen des Stickstoffs bei den vier angeführten Experimenten.

Es schien mir, dafs die Frage über den Unterschied des coagulirten und nicht coagulirten Eiweifsstoffes jetzt wohl entschieden werden könne. Zur Analyse war ein bei 125° getrockneter und also coagulirter Eiweifsstoff gebraucht, zur Bildung des Silbersalzes hingegen nicht coagulirter angewandt. Beide gaben dasselbe Atomgewicht, woraus man jedoch noch nicht schliessen darf, dafs sie identisch sind, wohl aber, dafs ihre Zusammensetzung in einem bestimmten Verhältnifs zu einander steht.

Um zu erforschen, ob die eine vielleicht eine polymerische Modification der anderen Art seyn könne, habe ich die folgende Untersuchung in's Werk gestellt. Da Säuren den Eiweifsstoff coaguliren, so mußte, wenn ich statt des früher gebrauchten neutralen, jetzt ein sehr saures Nitras Argenti gebrauchte, sich der Eiweifsstoff im coagulirten Zustande mit dem Silberoxyd verbinden, und also vielleicht eine von der ersteren verschiedene Verbindung erhalten werden.

Eiweifsstoff, von dem Zellgewebe befreit, durch sehr saures Nitras Argenti präcipitirt, wurde durch Verbrennung zersetzt.

I. 0,8914 gab 0,0736 Silber.

II. 0,6145 - 0,0515 -

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also die folgende:

	I.		II.	
Silberoxyd	0,0787	8,84	0,0551	8,97
Albumin	0,8127	91,16	0,5594	91,03
	<hr/> 0,8914	<hr/> 100,00	<hr/> 0,6145	<hr/> 100,00.

Hieraus ergibt sich, dafs unsere Vermuthung sich bestätigt findet, und dafs der coagulirte Eiweifsstoff wirklich eine polymerische Modification des nicht coagulirten

ist. Das Atomgewicht des coagulirten, aus der Analyse deducirt, ist also  $= 14852 \times \frac{1}{2} = 7426$ .

Experiment I giebt  $14990 \times \frac{1}{2} = 7495$ .

- - II -  $14737 \times \frac{1}{2} = 7368$ .

Das Atomgewicht des coagulirten Seiden-Eiweißstoffs fand ich <sup>1)</sup>  $= 15488 \times \frac{1}{2} = 7744$ .

Ich habe diese Resultate noch ferner bestätigt. Eiweiß, wie immer von frischen Eiern und vom Zellgewebe gereinigt, wurde in Wasser zertheilt und das, S. 260, angegebene Acetas Plumbi hinzugethan. Die Hälfte davon wurde sogleich filtrirt, die andere Hälfte gekocht, und dann filtrirt. Während des Kochens wurden Flokken gebildet und die Flüssigkeit hell. Auf diese Weise mußte der eine Eiweißstoff nicht coagulirt, der andere coagulirt sich mit dem Bleioxyd verbinden.

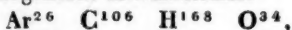
I. 0,4094 des gekochten gab 0,02786 Bleioxyd.

II. 0,2990 des ungekochten gab 0,03679 -

Die Zusammensetzung dieser Salze ist also:

	I.	II.
Bleioxyd	6,805	12,305
Eiweißstoff	93,195	87,695
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000.

Und das Atomgewicht der Eiweißstoffe, wenn man jedes Salz berechnet als zusammengesetzt aus 3 At. Basis und 4 At. Albumins, des coagulirten  $= 14323$ , des nicht coagulirten  $= 7458$ . Ohne Zweifel ist also die Zusammensetzung des coagulirten Eiweißstoffes:



des nicht coagulirten:



Diese letztere konnte genauer bestimmt werden, denn beim coagulirten Salze bleibt leicht etwas Coagulum frei zurück, oder schließt etwas Oxyd mechanisch ein. Deshalb haben wir die Salze des nicht coagulirten

1) Vergl. Gallerte.

auch zur Bestimmung der Zusammensetzung des Albumins gebraucht. Es blieb nun noch übrig das Albumin des Blutes zu untersuchen.

#### Albumin des Blutes.

Dasselbe wurde auf die folgende Weise aus dem Serum des Blutes eines Patienten von mittelmäßigem Alter bereitet, welchem, nachdem er etwas Blut ausgehustet hatte, ein gewöhnlicher Aderlaß verordnet war. Weder die allgemeinen Symptome noch das Blut zeigten einige Spuren von Entzündung. — Bei einer gewissen Menge dieses farblosen Serums wurde zur Neutralisirung des alkalischen Körpers etwas Essigsäure gethan, und darnach neutrales Nitras Argenti; das weiße Präcipitat wurde schnell abgespült und getrocknet.

I. 1,0754 hiervon gab 0,1638 Silber.

II. 1,2280 - - 0,1874 -

woraus sich die folgende Zusammensetzung des Albumins Argenti ergibt:

	I.		II.	
Silberoxyd	0,1751	16,28	0,2003	16,31
Albumin	0,9003	83,72	1,0277	83,69
	<u>1,0754</u>	<u>100,00</u>	<u>1,2280</u>	<u>100,00.</u>

Und das Atomgewicht des Albumin:

I.	II.
7464	7447.

Der sich hier ergebende Unterschied mit dem Albumin von Eiern kann aus den verschiedenen beigemengten Körpern leicht erklärt werden; jedoch stimmt dieses Resultat noch besser mit dem der Analyse überein.

Die noch übrige Quantität Serum wurde erwärmt und beim Coagulationspunkt heißes Wasser hinzugehan, das Coagulum so viel wie möglich zertheilt, mehre Male mit

heißem Wasser abgespült, darauf wiederholte Male mit Alkohol ausgezogen und getrocknet. 0,345 hiervon gab 0,0041 Asche, also 1,2 Proc.

I. 0,799 gab 1,5530 Kohlensäure, 0,4990 Wasser.

II. 0,770 gab Stickstoff *vor* dem Experiment 181 C. C.

bei 745<sup>mm</sup>,1 und 7°

Stickstoff *nach* dem Experiment 286 C. C.

bei 748<sup>mm</sup>,8 und 13°,75.

Die Reduction ergibt hieraus die folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	15,843
Kohlenstoff	54,398
Wasserstoff	7,024
Sauerstoff	22,744.

Die Zusammensetzung ist also dieselbe wie die für den Eiweißstoff der Eier und der Seide gefundene. Es giebt also wahrscheinlich nur *eine* Art Eiweißstoff im Thierreich, sowohl in den höheren als niederen Ordnungen desselben, eine Substanz, deren Zusammensetzung von der von allen anderen bis jetzt bekannten Körpern verschieden ist.

Die *Salze* des Eiweißstoffes kann man leicht darstellen, die löslichen unmittelbar und die nicht löslichen entweder unmittelbar oder durch zweifache Decomposition. Die Kali- und Natronsalze erhält man, indem man eine Auflösung dieser Basen zu gereinigtem Eiweiß thut und zur Trockne abdampft. Fügt man dieselbe zum coagulirten Eiweißstoff, so wird dieser auf's Neue aufgelöst. Die *b* Albuminate sind also, gleich den *a* Albuminaten, löslich.

*Kalk*- und *Baryt*-Wasser machen nicht coagulirtes selbst hell. Baryt verursacht nach einiger Zeit etwas Präcipitat, welches in Essigsäure löslich ist, und aus etwas Carbonas Barytae besteht.

Das Albuminas Cupri ist nicht löslich, und wird dargestellt, indem man z. B. Sulphas Cupri zu auflöslichem

Albumin thut. Durch sauer reagirendes Sulphas Cupri wird das Salz aufgelöst. Das neutrale Albuminat ist nicht löslich, das saure löslich. Unter der Luftpumpe konnte ich dieses lösliche Salz nicht zur Krystallisation bringen. Vielleicht ist dasselbe ein Doppelsalz von Sulphas- und Albuminas-Cupri, welches aufgelöst bleibt. Durch Kochen einer Auflösung des sauren Salzes wird das Albuminat in die *b* Modification verändert. — Dieses Albuminas Cupri, welches durch's Kochen dargestellt wird, hat wiederum das doppelte Atomgewicht.

0,821 gab durch Verbrennung 0,025 Kupferoxyd.

Die Zusammensetzung dieses *b* Albuminas Cupri ist also:

Kupferoxyd	0,025	3,045
<i>b</i> Albumin.	0,796	96,955
	<hr/> 0,821	<hr/> 100,000

und das Atomgewicht des Albumins = 15791.

Da nun das *a* Albumin durch Schwefelsäure nicht coagulirt, so wird die neutrale Verbindung ohne Zweifel ein *a* Albuminat seyn.

Da Salpeter- und Salzsäure das Albumin präcipitiren, so kann man deren metallische Salze nicht anwenden, um *a* Albuminate darzustellen. Wenn also durch Nitras Cobalti, Murias Platini in Wasser, Murias Auri u. s. w. Präcipitate in dem Albumin gebildet werden, so ist dieß kein Beweis, daß sich Verbindungen des Albumins mit den Oxyden dieser Metalle gebildet haben. — Diese Salze verdienen eine nähere Untersuchung.

#### Gallerte von Hirschgeweih (*Cornu Cervi off.*)

Reines *Cornu Cervi* wurde zwei Stunden mit Wasser ausgekocht, die erhaltene Gallerte mit Alkohol ausgekocht und getrocknet.

0,518 liefs, nach Verbrennung, 0,028 Asche, also 5,406 Proc. zurück.

I. 0,8218 gab 1,4071 Kohlensäure u. 0,4532 Wasser.

II. 0,3865 gab 0,2186 -

III. 0,816 gab:

Stickstoff *vor* dem Experiment 185,5 C. C.

bei 768<sup>mm</sup> und 15°

Stickstoff *nach* dem Experiment 299 C. C.

bei 770<sup>mm</sup>,8 und 13°.

IV. 0,289 gab:

Stickstoff *vor* dem Experiment 79 C. C.

bei 775<sup>mm</sup>,2 und 13°,25

Stickstoff *nach* dem Experiment 119,25 C. C.

bei 776<sup>mm</sup> und 12°,25.

Welches, wenn wir die Asche mit in Rechnung bringen, in Procenten giebt:

	I. u. III.	II. u. IV.
Stickstoff	18,350	18,388
Kohlenstoff	50,048	50,048
Wasserstoff	6,477	6,643
Sauerstoff	25,125	24,921.

#### Gallerte von Fischleim.

Von sehr schöner Ichthyocolla wurde eine gewisse Quantität eine halbe Stunde lang in Wasser eingekocht, die Gallerte auf einem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol ausgekocht und getrocknet.

0,5891 gab, bei Verbrennung, 0,0038 Asche, also 0,64 Procent.

I. 0,51 gab 0,9301 Kohlensäure und 0,3030 Wasser.

II. 0,673 gab:

Stickstoff *vor* dem Experiment 105 C. C.

bei 754<sup>mm</sup>,8 und 12°

Stickstoff *nach* dem Experiment 204 C. C.

bei 760<sup>mm</sup>,8 und 12°.

Welches, wenn wir die Asche mit berechnen, auf 100 Theile die folgende Zusammensetzung giebt:

Stickstoff	18,313
Kohlenstoff	50,757
Wasserstoff	6,644
Sauerstoff	24,286.

Es geht nun aus dieser Analyse genügend hervor, daß beide Arten Gallerte dieselbe Zusammensetzung haben, und daß sie, wenn man die Differenz der Asche nicht berücksichtigt, identisch sind:

Es kostete viele Mühe, die Sättigungscapacität derselben zu bestimmen, da keine eigentliche Basis mit der Gallerte eine Verbindung bildet, welche man präcipitiren kann. Hierzu habe ich Sulphas Deutoxydi Ferri gebraucht, womit ich eine Fischleim-Solution kochte. Dadurch bildete sich in einer concentrirten Auflösung von Gallerte ein Coagulum, welches bei mäßiger Wärme aufgelöst wird. Beim Kochen bilden sich rothgelbe Flokken, welche abgespült und bei 120° getrocknet wurden; dieselben bestehen aus einem Subsulphas Ferri und Gallerte.

I. 0,533 derselben wurden verbrannt und stark geglüht. Es blieben Protoxydum Ferri und Eisen zurück. Durch Salpetersäure wurde das Eisen mehr oxydirt, und alles in Nitras Deutoxydi Ferri verändert, welches durch Glühen in Deutoxydum Ferri zerlegt wurde. Hiervon blieben übrig 0,238. Es waren also 0,295 Gallerte und Schwefelsäure zersetzt und verflüchtigt.

II. Um zu bestimmen, ob das Eisen in dieser Verbindung als Subsulphas vorhanden sey, wurden 0,678 dieser Gallerte-Eisen-Verbindung in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die Auflösung durch Murias Barytae präcipitirt. Der auf diese Weise gebildete Sulphas Barytae betrug 0,236, worin 0,0811 Schwefelsäure enthalten sind. Die Körper sind also in der Art verbunden, daß Sulphas Sexferricus mit Gallerte verbunden ist; denn in 0,678 der Gallerte Verbindung ist, nach Super. I, 0,3028 Eisenoxyd, welches, auf Subsulphas reducirt, 0,233 Schwe-

felsäure giebt, oder das dreifache der gefundenen Quantität.

Indem ich dieselben Experimente mit Gelatina Cornu Cervi wiederholte, erhielt ich ähnliche Resultate, welche jedoch, wegen des größern Salzgehaltes derselben, nicht eben genau seyn konnten.

III. Aus 0,2526 d. Eisenverbindung 0,1226 Eisenoxyd.

IV. Aus 0,5890 - - - 0,203 Sulph. Barytae.

100 Th. der Gallerte-Eisen-Verbindung enthalten also:

	I. II.	III. IV.
Gallerte	43,39	39,64
Deutoxydum Ferri	44,65	48,51
Schwefelsäure	11,96	11,85
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

oder:

	I. II.	Die Salze mit berechnet.	III. IV.	Die Salze mit berechnet.
Gallerte	43,39	43,668	39,64	41,783
Sulphas Sexferrius	56,61	56,332	60,36	58,217
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000.

Bei der Berechnung der Salze habe ich den Salzgehalt vom Eisenoxyd abgezogen und die Gallerte hinzu addirt. Vielleicht wird die Zusammensetzung dieser Salze durch die Schwefelsäure der Eisenverbindung modificirt.

Das Atomgewicht des Sulphas Sexferrius ( $\text{Fe}^6 \text{S}^3$ ) ist nun = 7373,94.

Die Quantität Sauerstoff im Eisenoxyd (nach

	Super. I) ist	13,6897
- - -	in der Schwefelsäure	7,1593
		<hr/> 20,8490
- - -	in der Gallerte	10,7477

also  $\frac{1}{2}$ ,

oder die Quantität Sauerstoff des Eisenoxyds, welches mit 100 Th. Gallerte verbunden ist	31,57
oder die Quantität der Schwefelsäure, welche mit 100 Th. Gallerte verbunden ist	16,49
	<hr/> 48,06

also das Doppelte derjenigen, welche in 100 Th. Gallerte gefunden wird, berechnet nach Exper. I und II. Wenn man nun nach der ersten oder reinsten Verbindung des Fischleims, welcher nur 0,64 Proc. Asche enthält, reducirt, so wird das Atomgewicht der Gallerte = 5716 (nach I. II., die Salze mit berechnet).

Also ist die Zusammensetzung der Gallerte:

	Atome,		
Stickstoff	12	1062,216	18,77
Kohlenstoff	37	2828,169	50,06
Wasserstoff	58	361,908	6,40
Sauerstoff	14	1400,000	24,77
		<hr/> 5652,293	<hr/> 100,00.

Bei dieser bestimmten Gleichheit der Berechnung mit dem Atomgewicht, welches sich aus der Verbindung der Gallerte mit dem Eisensalze ergibt, dürfen wir die Zusammensetzung der Gallerte für bekannt halten, und ihre Sättigungscapacität = 1,77 setzen. Es hat mir noch nicht gelingen wollen die Gallerte mit einem einfachen Oxyd so zu verbinden, dafs ich daraus mit Gewifsheit die Verbindungs-Quantitäten berechnen konnte.

Ich habe nur von diesen zwei Arten Gallerte die Zusammensetzung untersucht, da sie die reinsten sind, welche man darstellen kann; die Fischleimgallerte ist die reinste. Mit der Untersuchung des Müller'schen *Chondrins* (siehe diese Annalen, 1836. No. 6) bin ich jetzt beschäftigt, welches ich jedoch, aus den von demselben angegebenen Eigenschaften, für keinen eigenen Körper halten kann. Jede gallertartige Substanz, welche man

durch Auskochen von thierischen Körpern erhält, kann Leimstoff enthalten, welcher jedoch noch kein reiner, eigener Leimstoff zu seyn braucht; denn der reine Leimstoff verbindet sich auch mit anderen Körpern, und bildet damit vielleicht Körper, welche durch Alkohol, Gerbsäure, Chlorür u. s. w. präcipitirt werden. Und wenn auch z. B. die Seiden-Gallerte einige Eigenschaften hat, welche im gewöhnlichen Leimstoff nicht gefunden werden, so kann man doch bloß aus der Zusammensetzung auf das Bestehen eines eigenen Körpers schliessen.

Gay-Lussac und Thénard untersuchten den Fischleim, und fanden folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	16,988
Kohlenstoff	47,881
Wasserstoff	7,914
Sauerstoff	27,207.

Man muß besonders darauf achten, die Gallerte nicht zu lange zu kochen, da dadurch ihre Eigenschaften, ja vielleicht die Zusammensetzung, verändert wird. Diefs habe ich deshalb mit Sorgfalt vermieden.

#### A. Seidengallerte.

Aus dem angegebenen Grunde bereitete ich dieselbe, indem ich die Seide nur eine Stunde lang mit Wasser kochte, die Auflösung auf einem Wasserbade, unter Siedhitze, abdampfte, den Ueberrest wieder mit Wasser auskochte, ganz hell abfiltrirte, um den anklebenden Eiweißstoff abzusondern, und endlich durch Alkohol das Fett u. s. w. auszog.

0,205 gab 0,0106 Asche, also 5,2 Procent.

I. 0,647 gab 1,0936 Kohlensäure und 0,3503 Wasser.

II. 0,620 gab:

Stickstoff <i>vor</i> dem Experiment	178 C. C.
bei 754 <sup>mm</sup> ,7 und 8°,75	
Stickstoff <i>nach</i> dem Experiment	279 C. C.
bei 751 <sup>mm</sup> ,1 und 16°.	

Auf 100 Th. reducirt, erhalten wir also die folgende Zusammensetzung:

Stickstoff	19,190
Kohlenstoff	49,491
Wasserstoff	6,357
Sauerstoff	24,962.

Die auf diese Weise dargestellte Seidengallerte stimmt also in Zusammensetzung mit der Hirschhorn- und Fisch-Gallerte überein. — Durch Sulphas Deutoxydi Ferri wird auch die Seidengallerte in der Siedhitze präcipitirt.

0,591 gab, nach der S. 281 angegebenen Methode, 0,244 Eisenoxyd, worin also 41 Proc. Eisenoxyd enthalten ist. Dieses wird jetzt hinreichen, um anzunehmen, daß diese Gallerte auch die nämliche Zusammensetzung hat, wie die übrigen Arten, um so mehr, wenn man bedenkt, daß diese Körper eine unbestimmte Quantität Salze enthalten, deren Verbindungen man nicht bestimmen kann, welche jedoch die Verbindungen selbst modificiren, und bald als Basen, bald als negative Körper in Rechnung kommen.

Hinsichtlich des Präcipitats der Gallerte durch Sulphas Deutoxydi Ferri muß ich bemerken, daß sich daselbe, welche Art Gallerte man auch vor sich habe, stets dann erst bildet, wenn die Flüssigkeit im Begriff ist zu kochen. Erst bildet sich in der gewöhnlichen Temperatur ein Coagulum, welches bei mäßiger Wärme wieder aufgelöst wird, und ungefähr bei der Siedhitze ein Präcipitat bildet. Das Coagulum scheint seine Farbe bloß von der Flüssigkeit zu entlehnen, da es selbst weiß zu seyn scheint; das Präcipitat bildet rothgelbe Flocken. Der Satz, daß Sulphas Ferri den Leimstoff präcipitirt, ist also nicht ganz richtig. — Eine saure Solution von Sulphas Deutoxydi Ferri hat weder die Eigenschaft Gallerte in der gewöhnlichen Temperatur zu coaguliren, noch in der Siedhitze zu präcipitiren.

Noch will ich auf einige Eigenschaften der Gallerte aufmerksam machen. Diese Eigenschaften können sehr verschieden seyn, wiewohl die Gallerte derselbe Körper bleibt, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

Hirschhorn-Gallerte, welche mit Alkohol ausgekocht und bei  $125^{\circ}$  getrocknet worden, ganz weiß geblieben und also gewiß nicht zersetzt war, konnte ich durch Kochen in Wasser nicht wieder in Gallerte verändern. Die Körnchen dehnten sich im Wasser etwas aus, wurden jedoch nicht aufgelöst, machten das Wasser nicht consistent und klebten durchaus nicht. Gallerte kann also, ohne zersetzt zu werden, ihre Eigenschaft, dem Wasser eine gallertartige Consistenz mitzutheilen, verlieren. Denn daß dieselbe durch das Trocknen wirklich nicht zersetzt worden ist, beweisen die Analyse und die Verbindungs-Quantitäten zur Genüge. — Fischleim-Gallerte behält jedoch nach dem Trocknen ihre Löslichkeit, Seidengallerte nicht.

Die getrocknete Seidengallerte kann man leicht pulverisiren, die vom Hirschhorn beschwerlich, und dieselbe ist so hart, daß man damit Risse in's Glas machen kann, wenn man sie in einem Mörser reibt.

Das folgende Beispiel zeigt deutlich, daß man bei der Annahme einer neuen Gallerte-Art sich nicht bloß auf Eigenschaften stützen darf. Früher habe ich schon gesagt, daß Seidengallerte durch das, S. 262, erwähnte Acetas Plumbi präcipitirt wird, und während ich jetzt dieses Präcipitat näher untersuchte, zeigt sich, daß dasselbe im Verhältniß der gebrauchten Quantität Seiden-Leimstoff sehr wenig war, und daß dasselbe in einer ganz klaren Abkochung von Seide, welche nur eine kurze Zeit gekocht war, — wie wir dieselbe zu unserer oben erwähnten Analyse gebrauchten, — nicht gebildet wurde.

0,747 dieses Präcipitats gab 0,11402 Bleioxyd. Also ist dasselbe zusammengesetzt aus:

Organischer Substanz	84,74
Bleioxyd	15,26
	<hr/> 100,00.

Woraus hervorgeht, daß sich hier keine Gallerte, sondern Eiweißstoff, und zwar coagulirter, vorfindet, welcher beim Kochen der Seide coagulirte und zum Theil in der Gallerte hängen geblieben war.

Das Atomgewicht desselben ist = 15488, woraus wir erstens eine Bestätigung des, S. 276, erwähnten genau bestimmten Atomgewichts des Eiweißstoffes, und des polymerischen Verhältnisses des coagulirten Eiweißstoffes finden, und zugleich eine Erklärung über das Entstehen eines Präcipitats durch Acetas Plumbi in einer Art Gallerte, welche deshalb nicht als eine *eigene* Art kann betrachtet werden. Auf ähnliche Weise können auch noch andere Substanzen beim Auskochen von gallerthaltigen Körpern mit aufgelöst werden und eigene Präcipitate bilden. Zweitens zeigt das gefundene Atomgewicht, daß der Seiden-Eiweißstoff mit dem der Menschen und der Hühner identisch ist.

Durch Acetas Plumbi bereitete ich, in zwei wiederholten Experimenten, ein anderes Salz des Seiden-Albumins, durch Eintröpfeln von Saccharum Saturni in eine Abkochung von Seide, welche eine Stunde lang gekocht hatte.

I. 0,732 hiervon gab 0,087980 Bleioxyd

II. 0,512 - - 0,060717 -

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist also:

	I.		II.	
Bleioxyd	0,08798	12,019	0,060717	11,859
Seiden-Albumin	0,64402	87,981	0,451283	88,141
	<hr/> 0,73200	<hr/> 100,000	<hr/> 0,512000	<hr/> 100,000

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht des Seiden-Albumins

I.

$$10207 \times \frac{3}{4} = 7655$$

II.

$$10365 \times \frac{3}{4} = 7774$$

berechnet als *a* Albumin.

Es schien mir unter diesen Umständen jedoch nöthig zu untersuchen, welche Veränderungen die Gallerte durch fortgesetztes Kochen erleide, wozu ich eine Gallerte, welche ihre Löslichkeit noch nicht ganz verloren hatte, der folgenden näheren Untersuchung unterwarf.

### B. Seidengallerte.

Die Quantität Asche im Leimstoff, durch zweitägiges Kochen der Seide bereitet, getrocknet und auf die erwähnte Weise gereinigt, war die folgende:

0,138 gab 0,0027 Asche, also 1,957 Proc.

I. 0,6320 gab 1,0634 Kohlensäure u. 0,3393 Wasser.

II. 0,4840 - 0,8184 - - 0,2583 -

III. 0,2670 - Stickstoff *vor* dem Experiment 76,5 C.C.  
bei 770<sup>mm</sup>,5 und 15°,5

Stickstoff *nach* dem Experiment 111 C.C.  
bei 775<sup>mm</sup>,1 und 15°,5.

Woraus sich in Procenten die folgende Zusammensetzung ergibt:

	I. III.	II. III.
Stickstoff	16,321	16,321
Kohlenstoff	47,456	47,691
Wasserstoff	6,084	6,048
Sauerstoff	30,139	29,940.

Die lange gekochte Gallerte der Seide ist unter andern von der kürzere Zeit gekochten dadurch verschieden, dafs sie, weil sie ganz frei von Eiweifsstoff ist, durch Sub-Acetas Plumbi kann präcipitirt werden, welches ich zur Bestimmung des Atomgewichtes aus ihrer Sättigungscapacität benutzt habe.

Indem ich eine helle Auflösung dieser Gallerte mit Sub-Acetas Plumbi präcipitirte, bildete sich ein reichliches  
wei-

weißes, von Eiweiß freies Präcipitat, welches abgespült und auf 120° getrocknet wurde.

0,2259 davon gab, nach Verbrennung, 0,09802 Bleioxyd.

Die Zusammensetzung dieses Subgelatinas Plumbi ist also:

			Oxygen.	
Gallerte	0,12788	56,61	16,898	5,5
Bleioxyd	0,09802	43,39	3,111	1
	<u>0,22590</u>	<u>100,00.</u>		

Hieraus ergibt sich das Atomgewicht der Gallerte, wenn wir das Gelatinas Plumbi als einen Gelatinas biplumbicus betrachten, = 3638, und die Sättigungscapacität = 2,748.

Woraus sich die folgende Zusammensetzung ergibt:

	Atome.		
Stickstoff	7	619,626	16,76
Kohlenstoff	23	1758,051	47,57
Wasserstoff	35	218,393	5,91
Sauerstoff	11	1100,000	29,76
		<u>3696,070</u>	<u>100,00</u>

und die Sättigungscapacität 2,706 oder  $\frac{1}{11}$  des Sauerstoffgehalts.

Man würde nun hieraus schliessen können, daß diese Seidengallerte eine eigene Gallerte-Art sey, welche von denen des Cornu Cervi, Fischleim und der Seide selbst verschieden sey; jedoch ist sie nur durch das lange Kochen entstanden. 48stündiges Kochen hat also die Gallerte zersetzt, und daraus einen neuen Körper gebildet. Selbst die unter A bezeichnete Gallerte scheint durch 1stündiges Kochen schon etwas verändert zu seyn.

## B e s c h l u s s.

Wenn wir jetzt auf die Resultate unserer Analyse zurückblicken, so glauben wir zu den folgenden Schlussfolgerungen berechtigt zu seyn:

1) Dafs man zwei Arten von Fibrin im Thierreich annehmen mufs, wovon die eine wahrscheinlich in den niederen Ordnungen gefunden wird, und wahrscheinlich einen Hauptbestandtheil der festen Körpertheile ausmacht. Wenn nämlich ein eigener Körper in einem Secretum dieser Thiere, wenn sie im Begriff sind eine Metamorphose zu erleiden, gefunden wird, so darf man denselben als einen Hauptbestandtheil des in der Metamorphose begriffenen Körpers betrachten. Das Seidenfibrin hat eine eigene Zusammensetzung und besondere Eigenschaften, wie aus dem ersten Theile unserer Abhandlung hervorgeht. Die Eigenschaften des Blutfibrins hat Berzelius bekannt gemacht. — Aus diesen Gründen nenne ich das Seidenfibrin der Kürze wegen *Fibroïn*.

2) Dafs der Eiweisstoff eine allgemeine Verbreitung im organischen Reich hat, und selbst bei den unteren Ordnungen vorkommt. — Dieser Eiweisstoff ist jedoch vom Fibrin in seiner Zusammensetzung verschieden. Beide haben auch keine einzige Eigenschaft mit einander gemein. Fibrin, bei 130° getrocknet und dann mit concentrirter Essigsäure behandelt, schwillt an, wird durchscheinend, und in dieser Säure oder in Wasser mit Hülfe der Wärme aufgelöst, Eiweisstoff, auf die nämliche Weise behandelt, jedoch nicht. — Mit diesen Eigenschaften stehen gewifs noch andere, welche man würde auffinden können, wenn man sie im aufgelösten Zustande mit einander vergliche, in genauer Beziehung.

3) Dafs wahrscheinlich nur eine Art Gallerte im Thierreich angenommen werden darf, sowohl in den höheren als niederen Ordnungen. Bei den letzteren hat jedoch die Gallerte einige andere Eigenschaften, wozu die Bildung einer weniger festen, gallertartigen Masse beim

Abdampfen gehört. Diese Gallerte hält, wenn sie Seide-Eiweißstoff enthält, im äusseren Aussehen die Mitte zwischen Gummi-Schleim und Fischleim-Gallerte. Ihre Zusammensetzung ist jedoch durchaus nicht verschieden. — Ohne Zweifel wird man beim Auskochen der Raupen die Seide-Gallerte in den festen Theilen mehr allgemein antreffen.

Vielleicht entsteht jedoch bei unseren Lesern die Vermuthung, daß das Seidenfibrin von dem der höheren Thiere deshalb verschieden sey, weil die Seide länger mit Wasser gekocht sey, und Blutfibrin, zufolge der Untersuchungen, welche Berzelius und Gmelin anstellten, dadurch verändert wird. — Diesen Punkt wollen wir also näher betrachten.

Blutfibrin, welches lange in Wasser gekocht war, konnte in Essigsäure und Ammoniak nicht mehr aufgelöst werden. Auch beim Seidenfibrin fanden wir, wie unsere Analyse zeigt, diese Eigenschaft. Wenn wir also die nicht zersetzte, nicht präparirte Seide der Wirkung von concentrirter Essigsäure und Ammoniak aussetzen, und dadurch die Gallerte und den Eiweißstoff auflösen, und wenn dann das Fibrin in diesen zwei Flüssigkeiten nicht aufgelöst wird, so hat das Seidenfibrin in der That von dem Blutfibrin verschiedene Eigenschaften, weil es dieselben nicht durch das Kochen der Seide erhalten hat. Indem ich dieses Experiment anstellte, fand sich, *daß concentrirte Essigsäure und Ammoniakflüssigkeit, ohne einige vorhergehende Zubereitung, das Fibrin unaufgelöst lasse, und sehr schönes silberweißes Fibroïn gebe.*

Die zweckmäßigste und schnellste Methode, Seide zu analysiren, ist jetzt die folgende: man koche die Seide in concentrirter Essigsäure; der nicht aufgelöste Rückstand ist reines Fibroïn, welches so lange mit Wasser abgespült wird, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Die sauren Flüssigkeiten werden zusammen abgedampft und

von der Essigsäure befreit. Diese wird mit Alkohol ausgezogen, wodurch man das Harz, das Fett und Wachs erhält, welche, nach der früher angegebenen Methode, von einander getrennt werden. Dasjenige, welches durch den Alkohol ausgezogen war, ist Gallerte und Eiweißstoff. Indem man diese gelinde mit Wasser abkocht, löst sich die Gallerte auf, während der Eiweißstoff unauflöst zurückbleibt.

Die übrigen in der Seide enthaltenen Körper übergehen wir bis jetzt mit Stillschweigen; vorerst möge es genügen, die Hauptbestandtheile derselben untersucht zu haben.

Rotterdam, November 1836.

---

VIII. *Ueber die Substitutionstheorie des Herrn Dumas und über die Constitution des Aethers; von J. Liebig.*

---

Wenn man zwei Ansichten hat, nach welchen man eine gewisse Reihe von chemischen Verbindungen in einen bestimmten Zusammenhang bringen kann, so ist dieß unter allen Umständen als ein Vortheil für die Wissenschaft zu betrachten. Die natürliche Folge davon ist, daß man Thatfachen aufsucht, um die eine oder die andere zu stützen, und dieß kann nur zu wichtigen und interessanten Entdeckungen führen. Diese Thatfachen dürfen den gewöhnlichen Gesetzen nicht widersprechen; sie müssen etwas mehr als Analogien seyn, wenn sie Beweiskraft haben sollen. Für die beste Ansicht müssen wir unstreitig diejenige halten, welche eine Reihe von Veränderungen auf die ungezwungenste und natürlichste Weise erklärt, und gerade diesen Vorzug hat die Theorie, welche den Aether als das Oxyd eines zusammen-

gesetzten Radikals betrachtet. Sie hat nicht die entfernteste hypothetische Grundlage, sondern ist der bloße Ausdruck, wenn man will, die Uebersetzung in Worten von Vorgängen und Veränderungen, von denen sich nicht ein einzelner, sondern zahllose Beweise in der anorganischen Chemie finden. Für die Chemiker, die einiges Interesse an diesen Theorien nehmen, will ich hier die Thatsachen aufzählen, welche zu Gunsten der einen und der anderen derselben sprechen.

Gründe für die Ansicht, daß das ölbildende Gas die Basis der Aetherverbindungen ist.

1) Terpenthinöl, Citronenöl u. s. w. gehen mit Chlorwasserstoffsäure, Phosphorwasserstoff mit Jodwasserstoffsäure Verbindungen ein (*Traité de chimie, par Mr. Dumas, T. V p. 96*).

2) Naphthalin verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer der Weinschwefelsäure analogen Säure (*Ibid. p. 96*).

3) Die Aether haben eine den Ammoniaksalzen analoge Zusammensetzung. Vier Volume Ammoniakgas werden durch vier Volume ölbildenden Gases ersetzt (*Ibid. p. 89*).

4) Die Einfachheit der Formeln.

5) Das Chlor verbindet sich mit dem ölbildenden Gase; die Verbindung bildet den Anfang der Reihe (*Ibid. p. 89*).

Gründe gegen die obige Ansicht.

1) Das ölbildende Gas verbindet sich nicht mit der Chlorwasserstoffsäure, noch mit irgend einer anderen Säure.

2) Die Naphthalinschwefelsäure enthält kein Naphthalin (*Ibid. p. 647*).

3) Das Ammoniak enthält drei Atome Wasserstoff, das ölbildende Gas nur zwei; die Zusammensetzung bei-

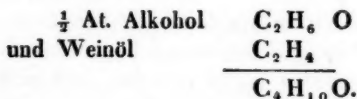
der ist also nicht analog, und es giebt keinen Grund die Verbindungen beider gleichzustellen (*Traité, Isomorphisme*).

4) Faraday's Bicarburet giebt noch einfachere Formeln.

5) Das Oel des ölbildenden Gases enthält kein ölbildendes Gas.

6) Dieß Oel liefert weder im Sonnenlicht noch bei Zersetzung durch Alkalien eine Aetherverbindung. Durch Zersetzung der Aetherverbindungen erhält man drei Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung. Welcher ist die wahre Basis des Aethers?

7) Wahrscheinlich ist das Weinöl diese Basis, denn bei der Destillation der weinschwefelsauren Salze mit Kalk (*Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 176*) zerlegt sich 1 Atom Aether in:



8) Die Substitutionstheorie liefert, wie ich weiterhin zeigen werde, einen directen Beweis gegen das Daseyn von Wasser in Aether.

Gründe für die Ansicht, nach welcher der Aether kein Hydrat ist.

1) Schwefelsäurehydrat entzieht ihm kein Wasser, sondern bildet mit ihm eine Verbindung, die Weinschwefelsäure, von der man alle übrigen ableiten kann.

2) Wasserfreie Schwefelsäure entzieht dem Aether kein Wasser, sondern zersetzt denselben und es bildet sich auf Kosten seines Sauerstoffs Wasser (*Ann. de chim. et de phys. T. LIX p. 187*).

3) Die voltasche Säule zersetzt den Aether nicht, wohl aber den wasserfreien Alkohol. Die Zersetzung

beschränkt sich auf das Hydratwasser, dessen Bestandtheile an den Polen erscheinen (Arthur Connell).

4) Wäre der Aether ein Hydrat, so würde sein Hydratwasser durch ein anderes Oxyd ersetzt werden können, was nicht der Fall ist. Bei der Bildung des Oxamethans kann das Ammoniak nicht zweierlei Rollen spielen (Dumas, *Traité*, p. 565).

Gründe zu Gunsten der Theorie, nach welcher der Aether ein Oxyd ist.

1) Der Aether bildet neutrale und saure Verbindungen.

2) Bei der Neutralisirung der Säuren folgt er den allgemeinen Gesetzen des Sättigungsvermögens der Säuren.

3) In den Doppelsalzen, den ätherschwefelsauren Salzen, verhält sich der Sauerstoff der beiden Basen (des Aethers und des Metalloxyds) zu dem der Säure wie 1 : 3.

4) Bei den ätherphosphorsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der drei Basen (Aether, Metalloxyd und Wasser) zum Sauerstoff der Säure wie 3 : 5 (Graham). Der ätherphosphorsaure Baryt verliert über 120° C. eine dieser Basen, 1 Atom Wasser, und es bleibt ein dem Pyrophosphat entsprechendes Salz, worin der Sauerstoff der beiden Basen zu dem der Säure wie 2 : 5.

5) Chlorwasserstoffsäure zersetzt den Aether, indem dessen Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Säure Wasser bildet.

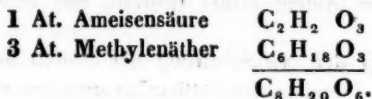
6) Aus diesem Grunde kann der Chlorwasserstoffäther nicht aus ölbildendem Gase und Chlorwasserstoffgas gebildet werden. Die Vertheidiger der neuen Theorie nehmen nicht an, daß das Chlorwasserstoffgas dem ölbildenden Gase Wasserstoff abtrete (*Traité*, p. 95).

7) Es giebt eine basische Verbindung des Aethers, das *Acetal*, drei Atome von der Basis enthaltend.

8) Der Aether, als Oxyd betrachtet, zerlegt sich nach den Gesetzen der Substitutionstheorie.

Zu diesen Gründen will ich noch eine kürzlich beobachtete Analogie hinzufügen:

Durch Destillation eines Gemengs von Manganhyperoxyd, Schwefelsäure und Holzgeist hat Hr. Gregory einen neuen ätherartigen Körper erhalten, der von Hrn. Kane aus Dublin mit Genauigkeit untersucht und zerlegt worden ist. Die Zusammensetzung desselben kann durch zwei Formeln ausgedrückt werden. Nach der einen ist er ein Oxyd des Aetherradikals, nämlich  $C_4H_{10}O_3$ , nach der anderen dagegen eine Verbindung von:



Die letztere halte ich für den Ausdruck seiner wahren Zusammensetzung. Hienach ist es das *Acetal* in der Reihe der Methylenverbindungen.

Durch Behandlung mit Aetzkali wird der Körper augenblicklich in ameisensaures Kali und Holzgeist zerlegt. Die schönen Untersuchungen des Hrn. Graham haben bis zur Evidenz gezeigt, daß in den basischen Verbindungen das Hydratwasser der Metalloxyde oder der Säuren durch sein Aequivalent von Metalloxyd oder einer entsprechenden Basis ersetzt wird. Ist in den Methylenverbindungen die Basis der Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$ , so würde dieser neue Körper, als Acetal, eine beispiellose Anomalie darbieten; er würde *drei Atome Hydratwasser* enthalten. Verwerfen wir diese Formel, so sind wir gezwungen  $C_4H_{10}O_3$  anzunehmen, welche mit der alten Theorie unvereinbar ist, zu der neuen aber vollkommen stimmt.

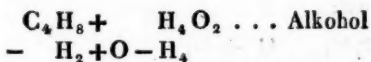
Ich will nun, mittelst der Substitutionstheorie des Hrn. Dumas, zu beweisen versuchen, daß die Theorie, welche den Aether als ein Oxyd ansieht, mit allen Zersetzungen und Veränderungen dieses Körpers im Einklang steht; ich will zeigen, daß die Theorie, nach welcher der Aether das Hydrat vom ölbildenden Gase ist,

im handgreiflichen Widerspruch steht mit der Erfahrung und mit seinen eigenen Zersetzungsgesetzen. Die von Hrn. Dumas aufgestellten Regeln sind folgende:

1) Wenn ein wasserhaltiger Körper der dehydrogenirenden Wirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. ausgesetzt wird, so nimmt er, für jedes verlorene Atom Wasserstoff, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder ein halbes Atom Sauerstoff auf.

2) Enthält der wasserstoffhaltige Körper auch Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff, ohne dafs er ersetzt wird; und wenn man ihm von da ab eine neue Menge Wasserstoff entzieht, so wird dieser, wie vorhin, ersetzt.

Wenden wir nun diese Regeln auf die Bildung der Essigsäure an. Der Alkohol, ein wasserstoffhaltiger Körper, der Wasser enthält, wird der dehydrogenirenden Wirkung des Sauerstoffs ausgesetzt. Das Wasser desselben verliert seinen Wasserstoff, ohne dafs er ersetzt wird; von nun an nimmt er für jedes verlierende Atom Wasserstoff ein halbes Atom Sauerstoff auf. Nach Herrn Dumas ist der Alkohol  $C_4H_8 + H_4O_2$ . Ziehen wir demnach die 4 Atome Wasserstoff seines Wassers ab, und ersetzen 2 Atome Wasserstoff seines ölbildenden Gases durch 1 Atom Sauerstoff, so erhalten wir:

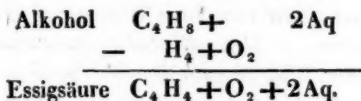


Man ist also zur Bildung der Essigsäure auf einem höchst sonderbaren Wege gelangt: *der Wasserstoff vom Wasser des Alkohols ist durch Sauerstoff fortgenommen, um mit diesem wieder Wasser zu bilden.* Welch schönes Ergebnifs der zweiten Dumas'schen Regel! Er selbst hat indess bemerkt zu welcher Ungereimtheit sie führe. Denn bei dem Procefs der Essigbildung hütet er

sich, ihr Glauben beizumessen, vielmehr erklärt er diesen (S. 100 s. *Traité*) folgendermassen:

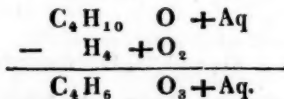
»Der Alkohol verwandelt sich durch die oxydirende Wirkung der Luft in Essigsäure. Angenommen er enthalte  $C_4H_8$ ,  $H_4O_2$ , so muß der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff wirken, und wenn er diesem  $H_4$  entzieht, dieselben durch  $O_2$  ersetzen. Daraus entsteht also  $C_4H_6O_4$ , d. h. wasserhaltige Essigsäure, welche durch die Formel  $C_4H_6O_3 + H_2O$  vorgestellt werden kann.«

Nehmen wir seine Meinung an, und ersetzen den fortgenommenen Wasserstoff durch sein Aequivalent Sauerstoff, so gelangen wir zu einer anderen Formel:



Hr. Dumas will uns nun zwar überreden, daß diese Formel durch  $C_4H_6O_3 + Aq$  vorgestellt werden kann; allein diess ist keine Folgerung aus seiner Theorie.

Nehmen wir nun als Ausgangspunkt  $C_4H_{10}O + Aq$  für die Zusammensetzung des Alkohols, so brauchen wir keine unwahrscheinliche Annahme zu machen, um daraus Essigsäure entspringen zu lassen. Nehmen wir dem Aether vier Atome Wasserstoff und ersetzen sie durch zwei Atome Sauerstoff, so haben wir:



Hier ist vollkommene Uebereinstimmung zwischen unserer Theorie und der ersten Regel von Hrn. Dumas's Substitutionstheorie.

Beschäftigen wir uns jetzt mit der Erklärung, welche Hr. Dumas von der Bildung des Chlorals gegeben hat. Es ist die Erzeugung dieses Körpers, welche ihm

zur Aufstellung seiner zweiten Regel veranlaßt hat. In seinem *Traité*, T. V p. 101, heisst es:

»Wenn der Alkohol zur Formel  $C_4H_8 + H_4O_2$  hat, so kann das Chlor ihm  $H_4$  entziehen, ohne sie zu ersetzen, so daß der Alkohol in Essigäther  $C_4H_8O_2$  verwandelt wird, was wirklich der Fall ist. Von hier ab wird jedes Atom entzogenen Wasserstoffs durch ein Atom Chlor ersetzt; und ohne uns mit den dazwischen liegenden Verbindungen zu beschäftigen, sagen wir, daß sich Chloral  $C_4H_2Cl_6O_2$  bildet, wodurch die Anwendung der Regel sich richtig erweist. Es ist die Analyse dieses Körpers, welche zu ihrer Aufstellung geführt hat.«

Herr Dumas nimmt an, das Chlor entziehe dem Oxyde  $H_4O_2$  seinen Wasserstoff leichter als dem Kohlenwasserstoff, *wiewohl das Chlor vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff wirken muß*. Ich will diess annehmen, obwohl ich weiß, daß man Chlor stundenlang in siedendes Wasser leiten kann, ohne daß sich die kleinste Blase Sauerstoff entwickelt. Es bildet sich also  $C_4H_8O_2$ , was, nach Hrn. Dumas, Essigäther ist. Allein die Formel für den Essigäther ist nicht  $C_4H_8O_2$ , sondern  $C_4H_6O_3 + C_4H_{10}O$  oder  $C_4H_8 + Aq$ . Man begreift durchaus nicht, wie Essigsäure, welche 3 Atome Sauerstoff enthält, sich in Chloral verwandeln kann, das nur 2 Atome davon enthält. Ich gebe Hrn. Dumas noch die Formel  $C_4H_8O_2$  für den Essigäther zu, aber statt einer nutzlosen Discussion begnüge ich mich, ihm die folgende Frage vorzulegen: Warum schreibt Hr. Dumas zur Bereitung des Chlorals absoluten Alkohol vor und nicht Essigäther, wiewohl der letztere augenscheinliche Vortheile vor dem ersten darböte? Der Essigäther ist leichter zu bereiten als der absolute Alkohol, und bei seiner Umwandlung in Chloral würde man viel Zeit und 0,4 des Chlors ersparen. Ich will den Grund den Chemikern nicht vorenthalten, er ist: *daß der Essigäther kein Chloral liefert*. Auch muß ich noch hinzufügen,

dafs bei Einwirkung von *trocknem Chlor* auf *absolutes Alkohol* sich keine Spur von Essigsäure bildet.

Das ist die Grundlage, auf welcher die zweite Regel der Substitutionstheorie errichtet ist. Ich will nun zeigen, dafs die erste nicht alle Fälle umfafst, und dafs die Theorie über die Constitution des Aethers, welche denselben als ein Oxyd betrachtet, nicht blofs die Umwandlung des Alkohols in Chloral erklärt, sondern auch den Umstand, dafs 2 At. Wasserstoff in dem Chloral durch das Chlor nicht entzogen und ersetzt werden können. In dem Vorhergehenden habe ich nicht von dem Aldehyd gesprochen, noch von der Rolle, welche derselbe bei der Bildung der Essigsäure spielt. Dieser Körper war zur Zeit, als Hr. Dumas seine Regeln aufstellte, noch unbekannt, und die Entdeckung desselben ist keine Folge seiner Theorie gewesen. Um die Bildung dieses Körpers und den Uebergang desselben in Aldehyd- und Essigsäure zu erklären, sehe ich mich genöthigt einige Gesetze aufzustellen; allein ich erkläre im Voraus, dafs sie sehr alt und sehr überflüssig sind.

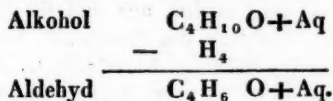
*I. Wenn ein zusammengesetzter Körper der Wirkung des Sauerstoffs, des Chlors u. s. w. unterworfen wird, so wird derjenige Bestandtheil dieses Körpers sich zuerst und vorzugsweise mit dem Chlor, dem Sauerstoff u. s. w. verbinden, welcher zu ihnen die grösste Verwandtschaft hat.*

*II. Wenn eine der hiedurch entstehenden neuen Verbindungen, als Ganzes, Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, so wird, wenn Sauerstoff genug vorhanden ist, der Verbindung mit diesem nichts im Wege stehen.*

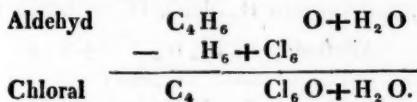
*III. Wenn bei partieller Zersetzung eines Körpers einer von dessen Bestandtheilen durch einen Bestandtheil des auf ihn einwirkenden Körpers vertreten wird, so geschieht diese Ersetzung nach Aequivalenten.*

Das Aldehyd erzeugt sich durch Einwirkung des

Chlors oder des Sauerstoffs auf Alkohol. Nach dem ersten dieser Gesetze sagen wir, daß das Chlor ausschliesslich auf den Wasserstoff des Aethers wirkt, da es bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser nicht zersetzt, und sich bei derselben auch nicht mit Kohlenstoff verbindet. Zünden wir ein Gemenge von Chlor und ölbildendem Gase an, so sehen wir nur Chlorwasserstoffsäure sich bilden und den Kohlenstoff als Kienrufs sich ausscheiden. Wenn das Chlor dem Aether 4 Atome Wasserstoff entzogen hat, so bleibt Aldehyd:



Ist der Alkohol wasserfrei, so zersetzt ein Ueberschuß von Chlor das gebildete Aldehyd. Nach dem dritten der obigen Gesetze nimmt er für jedes verlorene Wasserstoffatom das Aequivalent an Chlor auf:

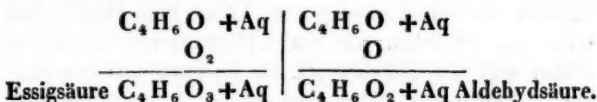


Das Wasser des Aldehyds tritt in die Zusammensetzung des Chlorals. Das ist der Grund, warum die Ersetzung des Wasserstoffs bei einem gewissen Punkt aufhört.

Nimmt man zu dieser Zersetzung wässrigen Alkohol, so erzeugen sich, ausser intermediären Chlorverbindungen, Essigsäure und Essigäther. Das Aldehyd besitzt eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff; es absorbiert denselben rasch und geht dabei in Essigsäure über. Chlor und Aldehyd, in Berührung mit Wasser, zersetzen das letztere, was das Chlor für sich nicht vermag. Es wirken hier zwei Verwandtschaften auf die Bestandtheile des Wassers: die des Chlors zum Wasserstoff, und die des Aldehyds zum Sauerstoff. Es bildet sich Essigsäure,

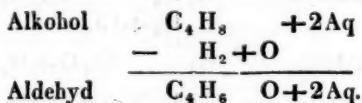
von der ein Theil im Entstehungszustand sich mit dem Aether des freien Alkohols verbindet.

Nach dem zweiten Gesetz absorbiert das Aldehyd 2 Atome Sauerstoff, um Essigsäurehydrat, und 1 Atom, um Aldehydsäure zu bilden.

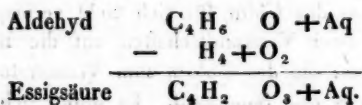


Die Bildung des Aldehyds durch Oxydation ist der durch Chlorung ganz analog, nur sind die Producte zahlreicher. Die Wirkung des Sauerstoffs beschränkt sich nicht bloß auf die Bildung des Aldehyds, der Essigsäure und des Essigäthers; sie geht weiter, denn sie erzeugt überdiess Ameisensäure, Ameisenäther und Kohlensäure.

Suchen wir nun die Bildung des Aldehyds nach Hrn. Dumas's erster Regel zu erklären, und vergessen die zweite. Lassen wir Sauerstoff auf Alkohol  $\text{C}_4\text{H}_8 + 2\text{Aq}$  reagiren, und ersetzen  $\text{H}_2$  durch  $\text{O}$ , so haben wir:

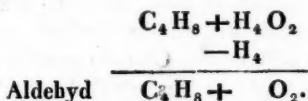


Diese Formel weicht von der unsrigen ab. Nach ihr würde das Aldehyd 2 At. Wasser enthalten; wir geben zu, daß sich ein Atom Wasser von demselben abgeschieden habe, und wir finden sie dann mit unserer übereinstimmend. Das Aldehyd verwandelt sich in Essigsäure; diese Säure enthält 3 Atome Sauerstoff, und, nach der ersten Regel des Hrn. Dumas, werden 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Sauerstoff entzogen und ersetzt.



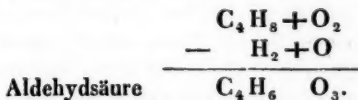
Diese Formel entspricht nicht der Zusammensetzung der Essigsäure. Daraus folgt, entweder dafs die von uns angenommene unrichtig ist, oder dafs das Gesetz des Hrn. Dumas modificirt werden mufs.

Erklären wir nun die Bildung des Aldehyds durch Wirkung des Chlors; wir werden sehen, dafs wir auf eine ganz andere Zusammensetzung gerathen. Das Chlor entzieht dem Wasser des Alkohols 4 Atome Wasserstoff, ohne sie zu ersetzen:



Nach dieser Formel würde das Aldehyd ein Oxyd des ölbildenden Gases  $\text{C}_4\text{H}_8$  seyn und kein Wasser enthalten. Bei Umwandlung in Chloral begreift man nicht, warum das Chlor nur  $\frac{3}{4}$  des Wasserstoffs ersetzt, warum  $\frac{1}{4}$  desselben darin bleibt.

Das Aldehyd, mit Silberoxyd erhitzt, geht in Aldehydsäure über. Nach der Substitutionstheorie werden 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt:



Diese Formel drückt nicht die Zusammensetzung der Aldehydsäure aus, sondern die der Essigsäure. Um die Bildung der ersteren zu erklären, mufs man annehmen, dafs zwei Atome Sauerstoff *ohne Ersatz* fortgenommen seyen. Mithin ist entweder die gegenwärtig angenommene Zusammensetzung dieser Säure unrichtig oder Hrn. Dumas's Gesetz nicht das wahre, und mufs daher abgeändert werden.

*In dem Vorstehenden habe ich gezeigt, dafs die Bildung der Essigsäure in offenbarem Widerspruch steht*

mit der Theorie, nach welcher der Aether das Hydrat des ölbildenden Gases seyn soll.

Ueberdies habe ich gezeigt, daß alle Substitutionsregeln des Hrn. Dumas auf unrichtige und den best festgestellten Thatsachen widersprechende Versuche gegründet sind. Ich habe gezeigt, daß die neue Theorie, nach welcher der Aether ein Oxyd  $C_4H_{10}O$  ist, alle Veränderungen, welche derselbe erleidet, auf eine vollkommen genügende Weise erklärt.

Woher kommt es nun, daß Hr. Dumas so lange in einem so wenig begreiflichen Irrthum befangen bleiben konnte? Ich will es den Chemikern nicht verbergen. Es kommt daher, daß er das gänzliche Stillschweigen der Chemiker für eine directe Anerkennung seiner Grundgesetze hielt, daß er die seiner Theorie widersprechenden Thatsachen nicht für beachtenswerth hielt, daß er es bequemer fand, die Richtigkeit derselben in Zweifel ziehen, als ihre Unrichtigkeit auf dem Wege der Erfahrung nachzuweisen oder eine Erklärung zu versuchen.

Ich erkenne vollkommen den Nutzen der Hypothesen und Theorien bei Untersuchungen in der organischen Chemie; wir werden alle Tage in unseren Laboratorien genöthigt Theorien aufzustellen; ohne sie können wir keinen Schritt thun; die Versuche vernichten oder verstärken sie; allein wir hüten uns wohl, in unseren Abhandlungen von Irrthümern zu sprechen, die uns zur Wahrheit geführt.

Wir leben in der Entwicklungszeit der organischen Chemie; sie hat bis jetzt nur ihre ersten Schritte gethan, und wir sind noch weit davon entfernt, alle Thatsachen unter allgemeine Gesetze bringen, und ihre Gesammtheit mit einer folgerechten Theorie umfassen zu können. Wir müssen jederzeit bereit stehen, die angenommenen Hypothesen gegen bessere Theorien zu vertauschen.

IX. *Ueber die veränderten Reactionerscheinungen, welche einige organische, den Metallgiften beigemengte Stoffe hervorbringen; von J. Franz Simon.*

Es ist gewiss von großer Wichtigkeit, die Veränderungen in den Reactionerscheinungen zu kennen, die hervorgebracht werden, wenn organische Stoffe den Metallgiften beigemengt sind, besonders wenn Niederschläge oder Färbungen entstehen, welche auf ganz andere Metallgifte schliessen lassen, als eigentlich zugegen sind, oder wenn auch nur Färbungen in Niederschlägen entstehen, welche ganz abweichend sind von denen, die durch die Reagentien in den reinen unvermischten Metallauflösungen hervorgebracht werden. Für die analytische Chemie, und besonders für die Toxicologie, können Untersuchungen, die hierüber Licht verbreiten, nur von Nutzen seyn, und ich erlaube mir daher eine Reihe von Versuchen, die ich über diesen Gegenstand anstellte, mitzutheilen.

1) Mimosenschleim.

*Arsenichte Säure* mit Mimosenschleim gemischt, trübt sich nicht; die üblichen Reagentien: Schwefelwasserstoffgas, Kalkwasser, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, salpetersaures Silber u. s. w. bringen dieselben Erscheinungen hervor, wie in der reinen Auflösung der arsenichten Säure.

*Quecksilbersublimat* giebt, mit Mimosenschleim gemischt, keine Trübung. *Schwefelwasserstoffgas* bringt eine gelbrothe (hellorange) Trübung und bald einen so gefärbten Niederschlag hervor; war die Menge Sublimat nur gering, so entsteht eine gelbe Färbung, und später ein eben solcher Niederschlag, der die größte Aehnlich-

keit mit dem Schwefelarsenik hat. Setzt man etwas kaustisches Ammoniak hinzu, so geht die gelbe oder rothe Farbe rasch in eine schwarze über. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag. *Kolkwasser* bringt, wenn die Menge des Sublimats nicht übermäfsig grofs war, keine Trübung hervor, und bildet sich, bei sehr behutsamen Zugiefsen des Kalkwassers eine geringe trübgelbe Zone, so löst sich dieselbe beim Schütteln wieder auf. *Kaustisches Kali* und *Jodkalium* reagiren wie auf die reine Sublimatlösung; kaustisches Ammoniak aber erzeugt keine Fällung, nur erst später bildet sich eine weifsliche Trübung.

*Essigsäures Bleioxyd* mit Mimosenschleim gemischt, giebt eine Flüssigkeit, in welcher die Reagentien dieselben Erscheinungen hervorbringen, wie in der reinen Bleizucker-Auflösung. Eben so verhält es sich mit der *salpetersauren Silberauflösung* in der *Chlorgoldauflösung*; nur mufs bemerkt werden, dafs in der mit Mimosenschleim versetzten Chlorgoldlösung kaustisches Ammoniak keinen Niederschlag erzeugt. *Schwefelsäures Kupferoxyd* vermischte sich mit dem Mimosenschleim zu einer klaren Auflösung; in derselben erzeugt *Schwefelwasserstoffgas* eine dunkelbraune klare Färbung, aus der sich selbst nach mehreren Tagen kein Niederschlag absetzt. *Schwefelwasserstoffammoniak* bewirkt sogleich einen dunkelbraunen Niederschlag. *Kaliumeisencyanür* erzeugt den rothbraunen Niederschlag, *kaustisches Kali* einen blauen, zugleich coagulirt das Ganze und löst sich nicht im Ueberschufs des Fällungsmittels auf. *Kalkwasser* erzeugt ebenfalls unter Coaguliren einen blauen Niederschlag, *kaustisches Ammoniak* eine blaue Färbung.

*Schwefelsäures Zinkoxyd*, *Zinnchlorür* und *salpetersäures Wismuth* in ihren Auflösungen mit Mimosenschleim gemengt, verhalten sich gegen die Reagentien wie die reinen Auflösungen.

*Brechweinsteinauflösung* und Mimosenschleim wird

von *Schwefelwasserstoffgas* orangeroth gefärbt, es währt aber sehr lange, selbst nachdem die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, bis sich ein Niederschlag bildet. Salpetersäure erzeugt eine weiße Trübung und kaustisches Ammoniak erst nach längerer Zeit eine schwache Opalisierung.

## 2) Thee - Absud.

*Arsenichte Säure* mit Theeabsud gemengt, blieb klar. *Schwefelwasserstoffgas* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* verhielten sich wie gegen die reine Auflösung der arsenichten Säure. *Kalkwasser* brachte eine dunkelgelbe Färbung hervor, die in sehr kurzer Zeit rothbraun wurde und bei reflectirtem Lichte grau erschien. Reiner Theeabsud, mit Kalkwasser versetzt, wird rothbraun. *Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak* erzeugte einen grünbraunen Niederschlag, reiner Theeabsud mit demselben Reagenz, erzeugte gelbbraune Färbung und eben solche Flocken. *Salpetersaures Silber* bewirkte einen graugrünen Niederschlag, der sehr bald ganz schwarz wurde; reiner Theeabsud wird durch salpetersaures Silber rothbraun gefärbt, und es scheiden sich eben solche Flocken ab.

*Quecksilbersublimat* erzeugt in dem Theeabsud eine schwache Trübung. *Schwefelwasserstoffgas* bringt in dieser Flüssigkeit einen vollkommen orangerothern Niederschlag hervor, der, wenn die Menge Sublimat nicht zu gering war, dem Schwefelantimon aus den Antimonoxyd-Auflösungen gleicht. *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* bewirkt einen schwarzen Niederschlag; *Kalkwasser* einen schmutzig gelbbraunen; *Jodkalium* einen gelbrothen; kaustisches Ammoniak einen schmutzig grünen Niederschlag, und kaustisches Kali einen schmutzig rothbraunen.

*Essigsäures Bleioxyd* bringt in dem Theeabsude eine Trübung hervor, die leicht durch etwas Salpetersäure gelöst wird. In dieser Lösung bringen die übli-

chen Reagentien dieselben Erscheinungen, wie in der reinen Bleizuckerlösung, hervor.

*Salpetersaures Silber* bewirkt in dem Theeabsud eine Trübung; *Schwefelwasserstoffgas* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* bringen schwarze Niederschläge hervor. *Kaustisches Kali* erzeugt einen schwarzbraunen Niederschlag; *kaustisches Ammoniak* ebenfalls einen tief schwarzbraunen Niederschlag. *Kohlensaures Ammoniak* einen braunen und *Jodkalium* einen grüngelben, bald in's Dunkelbraune übergehenden Niederschlag. *Chlorwasserstoffsäure* endlich ein weißlichgelbes Präcipitat.

*Brechweinsteinlösung* mit Theeabsud versetzt, verhält sich wie die reine Auflösung desselben; nur färbt kaustisches Kali die Flüssigkeit dunkel, ohne eine Fällung zu bewirken, und eben so verhält sich das kaustische Ammoniak.

*Schwefelsaures Kupferoxyd* trübt den Rückstand ein wenig. *Schwefelwasserstoffgas* und *Schwefelwasserstoff-Ammoniak* erzeugen darin schwarzbraune Niederschläge; *Kaliumeisencyanür*, die bekannte rothbraune Fällung. Sehr wenig *kaustisches Kali* bewirkt einen geringen grünbraunen Niederschlag, der sich in einer größeren Menge des Fällungsmittels vollkommen mit pistatiengrüner Farbe auflöst. *Kaustisches Ammoniak* erzeugt eine grüne Färbung, die in's Dunkelviolette übergeht und zuletzt dunkelbraun wird; *Kalkwasser* eine pistatiengrüne Färbung.

*Schwefelsaures Zinkoxyd*, *Zinnchlorür* in *salpetersaures Wismuth* mit Theeabsud vermengt, zeigen dieselben Erscheinungen, wenn sie von den Reagentien in den reinen Metallsalzlösungen hervorgebracht werden.

### 3) Eiweiß').

*Arsenichte Säure*, aufgelöst und mit Eiweiß vermischt, wird nicht getrübt. Die üblichen Reagentien, wie

1) Einige der veränderten Reactionsercheinungen, die das Ei-

Schwefelwasserstoffgas, Schwefelwasserstoff - Ammoniak, Kalkwasser, salpetersaures Silber und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak erzeugen in dieser Flüssigkeit Niederschläge, wie in der reinen arsenichten Säure. Zu bemerken ist aber, daß das Schwefelarsenik aus dieser, mit Eiweiß versetzten Auflösung gefällt, stets noch Eiweiß gebunden hält, und sich daher nicht gut zur Reduction eignet. Wenn man es aber, wie Hr. Prof. Mitscherlich anrath, in einer Glasröhre verkohlt, um das Eiweiß zu zerstören, und darauf mit Salpetersäure auszieht, den salpetersauren Auszug wiederum mit Schwefelwasserstoffgas fällt, so erhält man ein Schwefelarsenik, welches zwar noch nicht rein von organischer Beimengung, doch rein genug ist, um es bequem mit kaustischem Kalk reduciren zu können.

*Quecksilbersublimatlösung* mit Eiweiß versetzt, giebt, wie bekannt, einen starken weissen Niederschlag, der, in Wasser unlöslich, sich in kaustischem Kali löst; Kalkwasser bringt in der Auflösung keine Fällung hervor, eben so auch nicht Jodkalium. Schwefelwasserstoffgas erzeugt eine braune Färbung, aber keinen Niederschlag.

*Schwefelsaures Kupferoxyd* bringt in einer verdünnten Eiweißlösung einen grünlich weissen, in Wasser nicht löslichen Niederschlag hervor, derselbe löste sich aber in kaustischem Kali mit sehr dunkelblauer Farbe, eben so in kaustischem und in kohlen-saurem Ammoniak. In der Auflösung des grünlich weissen Niederschlages in kaustischem Kali brachte Schwefelwasserstoffgas eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag hervor; Kaliumeisencyanür bewirkte keinen Niederschlag, der aber mit seiner eigenthümlich rothen Farbe erschien, als einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt wurden.

*Essigsaures Blei* wird von Eiweiß gefällt, die Fällung löst sich aber in einer gröfseren Menge von Blei-

weiß bewirkt, sind wohl schon bekannt, vielleicht noch nicht alle.

zuckerlösung wieder auf. In dieser Auflösung brachten die üblichen Reagentien dieselben Erscheinungen hervor, wie in der reinen Bleizuckerlösung.

*Salpetersaure Silberlösung* giebt mit Eiweiss einen reichlichen Niederschlag, der sich leicht in kaustischem Ammoniak auflöst. In dieser Auflösung, wenn kein Ammoniak in Ueberschuss vorhanden, erzeugt Schwefelwasserstoffgas einen schwarzen und Salzsäure einen weissen, käsigen Niederschlag.

*Brechweinsteinauflösung* mit Eiweiss gemischt, bleibt ungetrübt. *Schwefelwasserstoffgas* erzeugt darin eine gelbe Trübung, der, welche durch dasselbe Reagens in einer Arsenikauflösung hervorgebracht wird, ganz gleich; erst später setzt sich ein Niederschlag ab. Werden einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, so wird sogleich ein gelber Niederschlag gefällt, der sich vom Schwefelarsenik durch's Ansehen nicht unterscheiden lässt. Kaustisches Ammoniak erzeugt nach einiger Zeit eine geringe Trübung. Das gelbe Schwefelantimon, auf einem Filtrum fleissig und anhaltend ausgewaschen, wurde beim Trocknen ein wenig dunkler, enthielt aber noch, wie das auf ähnliche Art gefällte Schwefelarsenik, eine grosse Menge Eiweiss gebunden.

*Zinnchlorür*, erst mit etwas Salzsäure und dann mit Eiweiss versetzt, blieb klar. Die üblichen Reagentien gaben, mit wenigen Modificationen, dieselben Erscheinungen, wie in der reinen Zinnchlorürauflösung.

*Salpetersaures Wiswmuth* gab mit Eiweiss eine sehr starke weisse Trübung, die sich weder in überschüssiger Salpetersäure, noch in kaustischem Kali löste. *Schwefelwasserstoffgas* reagierte auf diese trübe Flüssigkeit eben so wie auf die reine salpetersaure Wiswmuthlösung, *Jodkalium* brachte aber, statt des braunen eine lebhaft orange Fällung hervor.

## 4) Reine Fleischbrühe.

*Arsenichte Säure* schien eine schwache Trübung in der Fleischbrühe hervorzubringen; die Reagentien geben dieselben Niederschläge wie in der reinen arsenichten Säure.

*Quecksilbersublimat* zur Fleischbrühe gesetzt, brachte eine Trübung hervor, die sich leicht in etwas Chlorwasserstoffsäure auflöste. In dieser Auflösung brachte *Schwefelwasserstoffgas* eine gelbe Färbung, und eben solchen Niederschlag hervor, der wieder von dem Schwefelarsenik kaum zu unterscheiden war <sup>1)</sup>. *Jodkalium* erzeugt einen gelben Niederschlag, der später etwas dunkler wird. Kaustisches Kali eine weiße, kaustisches Ammoniak keine Fällung und Kalkwasser einen weißen Niederschlag <sup>2)</sup>.

*Essigsäure Bleioxydauflösung* brachte in der Fleischbrühe eine Trübung hervor, die durch kaustisches Kali in Salpetersäure verschwand. In der durch Salpetersäure bewirkten Lösung erzeugten Schwefelsäure, Schwefelwasserstoffgas und Jodkalium die bekannten Reactionen.

*Schwefelsaures Kupfer* brachte in der Fleischbrühe kaum eine Trübung hervor. Kaustisches Kali und Ammoniak bewirkten in dieser Flüssigkeit zuerst eine grüne Trübung, lösten sie aber, in größerer Menge hinzugehan, wieder auf; Schwefelwasserstoffgas und Kaliumeiseneyanür bewirkten die bekannten Reactionen.

- 1) Eine Auflösung von thierischem Leim wirkt eben so; wird in eine ziemlich concentrirte Auflösung eine nicht ganz geringe Menge Sublimatlösung geträpfelt, so entsteht ein weißer Niederschlag, der aber wieder in einem Ueberschuß von Leimauflösung verschwindet; auch in dieser concentrirten Flüssigkeit bringt Schwefelwasserstoffgas den gelben Niederschlag hervor.
- 2) Auch diese Niederschläge gleichen denen, welche die Reagentien in einer mit thierischem Leim versetzten Sublimatlösung hervorbrachten; nur ging der durch kaustisches Kali bewirkte Niederschlag mehr in's Graue über.

*Salpetersaure Silberauflösung* wurde durch Fleischbrühe stark getrübt; es senkte sich ein bedeutender weißer Niederschlag, der sich nicht in Salpetersäure, wohl aber in kaustischem Ammoniak löste. In der, mit so wenig als möglich kaustischem Ammoniak bewirkten Lösung brachten Schwefelwasserstoffgas, Jodkalium und Salzsäure die bekannte Reaction hervor.

*Brechweinstein, Zinnchlorür und salpetersaures Wis-muth* gaben, besonders die beiden letzteren, mit Fleischbrühe Niederschläge, die sich, beim Wis-muth in Salpetersäure, beim Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure leicht lösten. In diesen Lösungen zeigten die üblichen Reagentien keine auffallenden Erscheinungen.

Es geht hieraus hervor, daß die arsenichte Säure, das schwefelsaure Zink, das Zinnchlorür und das salpetersaure Wis-muth, wenn sie mit organischen Stoffen gemengt sind, am wenigsten auffallende Erscheinungen bei der Anwendung der Reagentien zeigen. Die etwas fremdartigen Färbungen, welche bei der in Theeabsud gelösten arsenichten Säure durch einige Reagentien hervorgebracht werden, sind nicht so überraschend, wenn man sieht, daß der Theeabsud für sich schon sehr different gegen diese Reagentien auftritt.

Am auffallendsten sind die Reactionen von Schwefelwasserstoffgas auf Quecksilbersublimat, und auf Brechweinstein, wenn der Auflösung des letzteren Eiweiß beigemischt ist. Da wenig Tropfen Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder selbst reines Ammoniak hinreichen dem gelben Niederschlag von Schwefelquecksilber seine eigentliche schwarze Farbe mitzutheilen, so hat man darin ein Mittel, um sich bald von der Natur dieses Niederschlages zu überzeugen. Eben so verändert auch Schwefelwasserstoff-Ammoniak den gelben Niederschlag von Schwefelantimon sehr bald in einen orangefarbenen.

Nicht minder abweichend sind die Wirkungen der Reagentien auf das schwefelsaure Kupferoxyd; das ein-

zige Reagens, welches für dieses Metallsalz immer seinen Werth behält, ist das Kaliumeisencyanür, nur muß man es nicht in einer stark alkalischen Flüssigkeit anwenden.

---

X. *Chemische Untersuchung eines Silberkupferglanzes von Rudelstadt in Schlesien; von Th. Sander aus Augsburg.*

---

Der Silberkupferglanz, welcher bisher nur derb am Schlangenberge im Altai vorgekommen war, wurde vor einiger Zeit vom Prof. Gustav Rose bei Rudelstadt in Schlesien, und zwar krystallisirt gefunden <sup>1)</sup>. Von dem sibirischen derben Silberkupferglanz besitzen wir eine Analyse, nach welcher er die Zusammensetzung  $\overset{\cdot}{\text{Cu}} + \overset{\cdot}{\text{Ag}}$  hat; von dem krystallisirten besitzen wir noch keine genaue. Da es indessen, weil er die Krystallform des Kupferglanzes (des Einfach-Schwefelkupfers  $\overset{\cdot}{\text{Cu}}$ ) hat, und wegen des Atomgewichtes des Silbers, von Wichtigkeit ist, seine Zusammensetzung genau zu kennen, so habe ich die Analyse davon unternommen.

Prof. G. Rose hatte die Güte mich mit dem nöthigen Material zu versehen; die Analyse wurde im Laboratorium des Prof. H. Rose ausgeführt, und zwar auf folgende Art.

Eine gewogene Quantität des fein zerriebenen Minerals wurde in einem Kölbchen mit Salpetersäure übergossen und gekocht; nach vollständiger Zersetzung wurde der ausgeschiedene Schwefel auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und vom entstandenen schwefelsauren Silberoxyd durch heißes Wasser vollständig befreit; aus der Auflösung wurde das Silber durch Salzsäure, dann

1) Diese Annalen, Bd. XXVIII S. 427.

die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt und der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt.

Das Kupferoxyd wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, und, nach der Oxydation des Schwefelkupfers, durch Königswasser mittelst Kalilösung als Kupferoxyd bestimmt.

Aus der rückständigen Flüssigkeit wurde endlich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak etwas Schwefeleisen gefällt, das in Eisenoxyd verwandelt wurde.

Der erhaltene Schwefel liefs beim Verbrennen einen geringen Rückstand, bestehend aus etwas Bergart und Chlorsilber; letzteres wurde durch's Glühen mit kohlensaurem Natron reducirt, in Salpetersäure aufgelöst und als Chlorsilber bestimmt; es war durch eine höchst geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure in der Salpetersäure entstanden.

Die Bergart wurde von der angewandten Menge des Minerals abgerechnet. Die Analyse gab:

Schwefel	15,92
Silber	52,71
Kupfer	30,95
Eisen	0,24
	<hr/>
	99,82.

Berechnet man die Zusammensetzung nach der Formel  $\text{Cu} + \text{Ag}$ , so erhält man:

Schwefel	15,8
Silber	53,11
Kupfer	31,09
	<hr/>
	100,00.

was mit der Analyse hinreichend übereinstimmt.

XI. *Cyankalium, ein zufälliges Product bei der  
Bereitung des Gufseisens in Hohöfen; von  
Thomas Clark.*

(Aus einem vom Verfasser übersandten Aufsatz.)

Auf dem Eisenwerke zu Clyde hat man während der letzten drei Jahre an den mit heißer Luft gespeisten Hohöfen aus Rissen und anderen zufälligen Ausgängen um die Krampen (*Tweers*), ein Salz in flüssiger Gestalt, ausschwitzen gesehen, welches in diesem Zustand klar und farblos, erstarrt aber undurchsichtig, weiß und gewöhnlich nicht krystallinisch ist. Es kommt bald in grösserer, bald in geringerer Menge vor; aus welchen Gründen, ist noch nicht ermittelt. Die Arbeiter behaupten, es finde sich am reichlichsten nach einer sogenannten Reinigung (*a scour*) des Ofens, d. h. nachdem entweder durch einen Ueberschuß der flüssigen Ingredienzen des Schmelzprocesses oder durch eine Vermehrung des Brennmaterials die zufällig an der Innenwand des Ofens haftenden Substanzen abgelöst worden sind. Das erwähnte Salz mag indess unter solchen Umständen ausschwitzen, nicht weil es in grösserer Menge erzeugt wird, sondern weil es einen leichteren Ausgang an den Krampen (*Tweers*) findet, wo allein es bisher beobachtet worden ist. In den Clyde-Eisenwerken hatte sich das Salz einmal so angehäuft, daß ein Schiebkarren damit beladen werden konnte. Ein ähnliches Product, doch nicht in solcher Menge, fand Hr. Cl. auch in anderen schottischen Eisenhütten, wo man heiße Luft und Steinkohle zur Feuerung anwendet; wegen der Seltenheit, mit welcher jetzt noch Coaks in Schottland angewandt werden, konnte er nicht ermitteln, ob jenes Product sich auch beim Gebrauche dieses Brennmaterials bilde.

Der Hauptbestandtheil dieses Salzes ist, merkwürdig genug, Cyankalium, das Uebrige kohlen-saures Kali, gemengt mit etwas kohlen-saurem Natron. Das Cyankalium betrug in einer vor einem Jahre untersuchten Portion mehr als zwei Drittel, in einer später untersuchten aber nur etwa 53 Procent.

Dafs das Product aus den erwähnten drei Salzen bestehe, und nur aus ihnen, zeigte die Auflösung in Wasser. Sie war alkalisch, liefs, bei Sättigung mit Salpetersäure, Kohlensäure und Cyanwasserstoffsäure entweichen, und wurde dann nicht gefällt durch Baryt- oder Silber-salze, durch Schwefelwasserstoff, Schwefelkalium, Kalium-eisencyanür, kleesaures Ammoniak oder kohlen-saures Kali.

Die Gegenwart des Cyans wurde zunächst aus dem Geruch der entweichenden Cyanwasserstoffsäure geschlossen. Dafs es als Cyankalium, und nicht als Kalium-eisencyanür vorhanden war, ergab sich daraus, dafs eine *erst* mit Salzsäure übersättigte und *darauf* mit einer Lösung von Eisenvitriol versetzte Lösung keinen blauen Niederschlag gab, dafs dagegen ein solcher entstand, wenn sie *erst* mit Eisenvitriol und *dann* mit einem Ueberschufs von Salzsäure behandelt wurde.

Dafs, aufser dem Kali, Natron zugegen sey, zeigte sich, als die salpetersaure Lösung zur Krystallisation abgedampft wurde. Neben den Salpeterkrystallen bildeten sich dann auch einige Krystalle von salpetersaurem Natron. Deutlicher ergab sich dasselbe noch, als ein Platindraht erstlich in die Lösung des Products getaucht, und dann entweder an die Spitze der inneren blauen LÖthrohrflamme oder an den Umfang der blauen Alkoholfamme gebracht ward. Bei einem wohl gereinigten Platindraht zeigt sich nichts; bei einem mit Kalisalz-Lösung befeuchteten aber jenseits desselben eine violette Farbe, und bei einem mit Natronsalz-Lösung benetzten ein starkes grün-gelbes Licht. Dasselbe ist auch mit einer Lösung von Kali- und Natronsalzen der Fall, selbst wenn letztere

nur 1 Procent von ersteren ausmachen. Diese Reaction zeigte nun auch das untersuchte Product.

Eine annähernd quantitative Analyse des Products führte Hr. Cl. auf folgende Weise aus. Gleiche Mengen von reinem Chlorkalium und dem mit Salzsäure gesättigten Producte fällte er mit salpetersaurem Silber. Aus dem Verhältniß des in beiden Fällen erhaltenen Chlorsilbers ergab sich das Verhältniß von Kali und Natron. Jenes war 1004 : 1000, dieses also 985 : 15. Das Cyankalium wurde durch die Menge des Quecksilberoxyds bestimmt, welches die Lösung des Products aufzulösen vermochte. 12 reines Cyankalium würden 20 Quecksilberoxyd gelöst haben, 12 des Products lösten im Mittel 10,51. Darnach enthält dasselbe 53,4 Procent Cyankalium. Die Menge der Kohlensäure wurde aus dem kohlensauren Kalk bestimmt, den eine Lösung des Productes in der Lösung des Chlorcalciums hervorbrachte. 50 des Products gaben im Mittel 16,7 kohlensauren Kalk, entsprechend 45,8 kohlensaures Kali. Gegenversuche hatten zuvor gelehrt, daß die Anwesenheit des Cyankaliums die Fällung des kohlensauren Kalks nicht verringere. Aetzendes Kali war nicht im Product enthalten, denn dieses fällte salpetersaures Silberoxyd rein weiß, und nicht braun oder bräunlich.

Demnach besteht das Product, abgerechnet 0,8 Proc. Verlust, aus:

Cyankalium	53,4
Kohlensaures Kali	45,8
	<hr/>
	99,2.

Die Alkalität des Products ist Veranlassung gewesen, daß die Frauen der Arbeiter auf der Eisenhütte zu Clyde dasselbe zum Waschen benutzten; Hr. Cl. bemerkt indeß, daß es zur Bereitung von Cyaneisenkalium, eine bessere Anwendung finden würde, zumal die giftigen Eigenschaften des Productes dasselbe für häusliche Zwecke immer gefährlich machen.

---

## XII. *Notizen.*

1) *Actinometer.* — Die meteprologischen Beobachtungen, welche auf den neueren Reisen der Engländer in die Polarregionen angestellt wurden, erregten unter den Physikern einen lebhaften Streit über die Frage, ob die auf eine geschwärzte Thermometerkugel fallenden Strahlen unter dem Aequator oder gegen die Pole hin eine größere Wirkung hervorbrächten. Einige behaupteten, die Erwärmung wachse mit der geogr. Breite des Orts, Andere hielten die Ansicht für gewagt. Beobachtungen von Hrn. Herschel, die Hr. Arago im October vorigen Jahres der Pariser Academie mittheilte, erstatten den Aequatorialregionen das Privilegium wieder, welches man ihnen hat nehmen wollen. Mitteltst des Actinometers (siehe Annal. Bd. XXXII S. 661) hat Hr. Herschel gefunden, daß die directe thermometrische Wirkung der Sonnenstrahlen am Cap  $48^{\circ},75$  C. beträgt, in Europa dagegen höchstens  $29^{\circ},5$ . (*Compt. rend.* 1836, II, p. 506.)

2) *Sternschnuppen.* — Hr. v. Hammer hat der Pariser Academie folgende auf Sternschnuppen bezügliche Angaben älterer Schriftsteller mitgetheilt. Die erste bezieht sich auf den October i. J. 902 unserer Zeitrechnung, und ist entnommen aus der *Histoire de la Domination des Arabes par Condé*.

»In der Nacht, da König Ibrahim ben Ahmed starb, sah man eine Unzahl von Sternschnuppen, rechts und links, gleich einem Regen sich ausbreiten. Das Jahr wurde das *Jahr der Sterne* genannt.«

In der Geschichte des Kaire von Soyouti heisst es: »In diesem Jahr (1029 unserer Zeitrechnung) im Monat *Redjeb* (August) fielen viele Sterne mit großem Geräusch und lebhaftem Licht herab.«

Derselbe Geschichtsschreiber sagt anderswo: »Im Jahr 599, in der Nacht des letzten Sonnabend im Moharrem (1202 unserer Zeitrechnung, October 19) warfen die Sterne Wellen (*vagues*) am Himmel, gen Ost und gen West; sie flogen wie auseinandergejagte Heuschrecken von der Rechten zur Linken; dieß dauerte bis zur Morgenröthe. Das Volk war in Angst; das Phänomen ereignet sich nur in bestimmten Jahren.«

Die chronologischen Tafeln des Hadji Calfa, fügt Hr. v. Hammer hinzu, besagen nichts bei 902 und 1029. Allein sie geben an: *Eine Fluctuation der Sterne* in der Nacht vor dem letzten Tage des Monats *Moharrem* (1202? P.). (*Compt. rend.* 1837, I, p. 293. — Vergl. *Annal.* Bd. XXXVIII S. 557.)

3) *Kälte in Westindien.* — Am 7. Januar 1836 am Bord der Brigg *le Hussard*, auf offenem Meer, neben Cuba, unter 23° N., bei einem Windstofs aus Norden, fiel das Thermometer auf —12° C. Diese Kälte, setzt Hr. Moreau de Jonnés hinzu, ist ungewöhnlich, und gröfser als die, welche ich auf den höchsten Bergen der Antillen beobachtet habe. (*Compt. rend.* 1837, I, 294.)

4) *Bergmehl in China.* — Auf Veranlassung der neuerlich durch Retzius und Ehrenberg gemachten mikroskopischen Untersuchung des im J. 1832 in Lappland während einer Hungersnoth zu Brot verbackenen Bergmehls (S. 148) theilt Hr. Biot in den *Compt. rend.* f. 1837, pt. I p. 303, folgende Nachricht mit. Sie findet sich in der Japanischen Encyclopädie, Buch LXI, unter dem Wort: *chi-mien* (Bergmehl), und lautet so:

»Der Pen-tsao-kang-mou (eine im J. 1575 unserer Zeitrechnung verfaßte Sammlung älterer chinesischer Werke naturhistorischen Inhalts) sagt: das Bergmehl ist kein gewöhnliches Erzeugniß, es ist eine wunderbare Substanz. Einige sagen, sie wachse zur Zeit der Hungersnoth. Unter dem Kaiser Hien-Tsong, von der Dynastie der Tang, im dritten Jahre der Periode *Tien-*

*pao* (744 unserer Zeitrechnung), sprang eine wunderbare Quelle aus der Erde, Steine zersetzten sich und wurden in Mehl verwandelt.« — Ferner: »Unter dem Kaiser Hian-Tsong, von derselben Dynastie, im vierten Jahr der Periode *Yuen-ho* (809 unserer Zeitrechnung) zersetzten sich die Steine und wurden zu Mehl. Unter dem Kaiser Tsching-Tsong, von der Dynastie Soung, im fünften Jahre der Periode *Tsiang-fou* (im Jahr 1012 unserer Zeitrechnung) wuchs Bergfett, ähnlich dem Mehl. Unter *Jin-Tsong*, im siebenten Jahr der Periode *Kia-yeou* (1062) wuchs Steinmehl. Unter Tchi-Tsong, drittes Jahr Periode *Yuen-fong* (1080) zersetzten sich die Steine und wurden Mehl. Alle diese Arten Bergmehl wurden gesammelt und von den Armen gegessen.«

Diesem fügt Hr. Biot einen Brief des in der Provinz *Kiang-Si* wohnhaften Missionars Mathieu-Ly vom J. 1834 hinzu, worin es unter andern heisst: Vor drei Jahren lebten unzählig viele Personen von der Rinde eines gewissen Baums; andere aßen eine leichte und weisse Erde, die man in den Bergen findet. — Hr. Biot bemerkt dabei: Um sich die oftmalige Hungersnoth in China zu erklären, müsse man wissen, dafs es daselbst Provinzen giebt, gröfser als halb Frankreich, die aus niedrigen eingedeichten Ebenen bestehen, und deshalb, wenn die Flüsse, von denen sie durchschnitten sind, die Deiche durchbrechen oder übersteigen, den verheerendsten Ueberschwemmungen ausgesetzt sind, so dafs dann die ganze Ernte vernichtet wird, und, trotz der Fruchtbarkeit des Bodens, die zahlreiche Bevölkerung dem Hungertode Preis gegeben ist. Von der Beschaffenheit sind namentlich die Provinzen *Kiang-Si* und *Hou-Kouang*.

---